

**Titre:** Amélioration de l'efficacité du traitement du drainage minier par  
des matériaux naturels et résiduels modifiés

**Auteur:** Iuliana Laura Calugaru

**Date:** 2019

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Calugaru, I. L. (2019). Amélioration de l'efficacité du traitement du drainage  
minier par des matériaux naturels et résiduels modifiés [Thèse de doctorat,  
Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3856/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/3856/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Carmen Mihaela Neculita, Gérald Zagury, & Thomas Genty  
Advisors:

**Programme:** Génie minéral  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Amélioration de l'efficacité du traitement du drainage minier par des  
matériaux naturels et résiduels modifiés**

**IULIANA LAURA CALUGARU**

Département de génie civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie minéral

Avril 2019

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

## **Amélioration de l'efficacité du traitement du drainage minier par des matériaux naturels et résiduels modifiés**

présentée par **Iuliana Laura CALUGARU**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

**Bruno BUSSIÈRE**, président

**Carmen Mihaela NECULITA**, membre et directrice de recherche

**Gérald J. ZAGURY**, membre et codirecteur de recherche

**Thomas GENTY**, membre et codirecteur de recherche

**Ondra SRACEK**, membre

**Jonathan GAGNON**, membre externe

## DÉDICACE

*À ma mère*

## REMERCIEMENTS

Je veux tout d'abord remercier ma directrice de thèse, Carmen Mihaela Neculita, pour m'avoir acceptée en tant qu'étudiante, pour son encadrement efficace, encourageant, infaillible et valorisant. J'aimerais encore une fois souligner son excellent travail et son professionnalisme, sa grande rigueur scientifique, sa disponibilité et surtout sa patience.

Je tiens également remercier mes deux codirecteurs Thomas Genty et Gérald J. Zagury, qui ont participé pleinement au projet et à la rédaction par des suggestions et commentaires constructifs.

Un immense merci est dédié à Lucie Coudert pour sa disponibilité et sa collaboration précieuse dans la préparation et la rédaction du chapitre 5 Analyse technico-économique de la thèse.

J'adresse aussi mes remerciements à Robin Potvin, pour son implication dans mes débuts de la rédaction scientifique, ce qui m'a permis de publier mes deux premiers articles après ma maîtrise.

Je remercie chaleureusement les professeurs de l'IRME UQAT-Polytechnique qui ont contribué à ma formation.

Je tiens à remercier le Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue, le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), ainsi que les partenaires (Sanexen, Iamgold corporation, Hecla Québec, Mine Canadian Malartic, Technosub, Organisme Bassin Versant du Témiscamingue) du projet Environnement minier du Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI) de Rouyn-Noranda qui ont financé mes études ainsi que mes travaux de recherche.

Je remercie aussi mes collègues du CTRI qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Un grand merci, de tout mon cœur, à Martin Giasson, pour son support et sa patience tout au long de ce projet.

Finalement, je tiens à adresser mes remerciements aux évaluateurs de ma thèse, Ondra Sracek et Jonathan Gagnon, pour leur disponibilité afin d'évaluer ma thèse, et Bruno Bussière, pour présider le jury.

## AVANT-PROPOS

Cette thèse est présentée sous forme d'articles scientifiques. Les articles concernés sont les chapitres 2, 3 et 4, rédigés en anglais, selon les exigences des revues, tandis que le reste de la thèse est rédigé en français.

Je suis le premier auteur de ces articles et mon directeur de thèse, Carmen Mihaela Neculita, ainsi que mes codirecteurs Gérald J. Zagury et Thomas Genty, sont les coauteurs des trois articles. Ils ont également contribué étroitement à la réalisation de l'ensemble de la thèse, depuis l'établissement du projet jusqu'à la rédaction de ce rapport final.

Chapitre 2- **Calugaru, IL**, Neculita, CM, Genty, T, Zagury, GJ (2018) « Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials » *Journal of Environmental Management*, 212:142-159.

Chapitre 3- **Calugaru, IL**, Neculita, CM, Genty, T, Zagury, GJ (2019) « Removal efficiency of As(V) and Sb(III) in contaminated neutral drainage by Fe-loaded biochar » *Environmental Science and Pollution Research*, 26:9322-9332.

Chapitre 4- **Calugaru, IL**, Neculita, CM, Genty, T, Zagury, GJ (2019) Removal and recovery of Ni and Zn from neutral mine drainage by thermally activated dolomite and hydrothermally activated wood ash (soumis pour publication potentielle dans *Journal of Environmental Quality*).

## RÉSUMÉ

L'industrie minière apporte une contribution essentielle au développement économique mondial et au progrès global de la société. En même temps, l'industrie minière produit et doit gérer d'une manière responsable des grands volumes de résidus ayant des impacts environnementaux non négligeables.

L'exposition prolongée des sulfures dans les résidus miniers à l'air et à l'eau entraîne la génération du drainage minier acide (DMA). Alors que la plupart des métaux sont dissous surtout dans les conditions de faible pH du DMA ( $<6$ ), le drainage neutre contaminé (DNC, pH 6-9) peut aussi contenir des concentrations en métaux et en métalloïdes dépassant les normes légales en vigueur. Étant donné que les éléments métalliques ne sont pas biodégradables, ils peuvent être bio-accumulés et entraîner de la toxicité et des perturbations significatives sur les écosystèmes. De plus, le drainage minier représente une catégorie particulière d'eau contaminée, dû au mécanisme de sa génération, sa charge en contaminants ainsi que par son impact sur l'environnement : en absence de mesures de contrôle, le drainage minier peut persister des centaines d'années après la fermeture d'une mine. Par conséquent, le traitement est nécessaire, avant le rejet des effluents dans l'environnement.

Plusieurs technologies de traitement du drainage minier sont disponibles. Étant classifiées en actives, semi-passives et passives, elles sont basées sur des processus physiques, chimiques et biologiques. Cependant, la plupart des technologies ont été développées pour répondre à la problématique du DMA, alors que peu de travaux sur le traitement du DNC sont disponibles à ce jour. De plus, les technologies classiques présentent certains inconvénients : la gestion de grands volumes de boues, coûts d'entretien et d'opération élevés, coût élevé du capital initial, consommation élevée de produits chimiques, débits limités et encrassement des membranes.

Au cours des dernières années, la recherche a été orientée vers des technologies émergentes dans le traitement de l'eau, comme l'utilisation de matériaux naturels sous-utilisés et de résidus industriels, locaux et facilement disponibles. Ces matériaux peuvent être modifiés, afin d'augmenter leur stabilité chimique et mécanique ainsi que la capacité de sorption des contaminants. L'utilisation des résidus permet de leur donner une nouvelle vie, en plus d'éliminer le problème de leur stockage. La régénération du matériau sorbant ainsi que la possibilité de récupération des métaux retenus contribuent également à diminuer le coût de traitement de l'eau.

Cependant, malgré le fait que les matériaux modifiés sont intensivement étudiés dans la littérature, et semblent être une option très prometteuse pour le traitement des eaux contaminées, très peu d'études présentent une évaluation réelle des coûts de modification et de traitement par ces matériaux modifiés.

L'hypothèse principale de la thèse s'énonce ainsi : la modification des matériaux naturels et résiduels permet d'augmenter l'efficacité du traitement des effluents miniers, comparativement aux matériaux non modifiés et aux autres technologies de traitement de l'eau, et d'atteindre la conformité légale plus rapidement et à un moindre coût et impact environnemental.

L'objectif général de cette thèse est donc d'évaluer l'efficacité et les coûts associés au traitement du DNC par des matériaux naturels et résiduels modifiés, ainsi que la stabilité (lixiviation) des contaminants et la faisabilité de récupération des métaux. Afin d'atteindre cet objectif, des matériaux naturels (dolomite), industriels sous-utilisés (biochar), et résidus (cendres de combustion des résidus de bois et des écorces) ont été modifiées par des technologies simples, afin de traiter le Ni, le Zn, l'As et le Sb présents dans du DNC synthétique. Les matériaux choisis sont largement disponibles dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, tandis que les contaminants traités sont parmi les plus problématiques au Québec.

La revue de littérature réalisée a permis d'inventorier divers matériaux modifiés pour le traitement des eaux : la dolomite, les cendres, le biochar, les matériaux greffés de Fe, la biomasse cellulosique et lignocellulosique, la chitine et le chitosane, les carapaces de crustacés et mollusques, les microorganismes, le charbon activé, la boue, le sable et d'autres divers résidus industriels. Cette étape a permis de sélectionner les matériaux utilisés dans ce projet selon leur disponibilité dans la région, la facilité de la modification et les performances dans le traitement des contaminants ciblés. La revue de littérature a aussi permis d'observer que, malgré l'abondance des études sur les matériaux modifiés dans les revues scientifiques, très peu de ces études dépassent l'échelle laboratoire, concernent des effluents réels, et traitent de la régénération du matériau sorbant et de la récupération potentielle des métaux à valeur ajoutée. De plus, l'évaluation des coûts de modification des matériaux, des coûts de traitement des eaux par ces matériaux, ainsi qu'une évaluation globale de la faisabilité de ce genre de projet à l'échelle industrielle, est généralement très peu couverte dans la littérature.



Après échantillonnage, la dolomite et deux qualités de cendres ont été d'abord caractérisés et modifiées. Des essais de type batch ont par la suite permis d'évaluer la capacité et la cinétique d'enlèvement simultanée du Ni et du Zn par les matériaux d'origine et modifiés, les données obtenues ont été employées pour dimensionner des essais avec écoulement. Ceux-ci ont été poursuivis pendant 119 jours pour traiter un DNC (pH 6, 51,5 mg/L Ni et 46,5 mg/L Zn) jusqu'à une concentration de Ni et de Zn de 0,5 mg/L, dans l'effluent final. Les résultats ont montré que les matériaux d'origine (non modifiés) étaient très peu efficaces lors des essais avec écoulement, comparativement aux matériaux modifiés. Cependant, la correction du pH des effluents traités par les matériaux modifiés pourrait être nécessaire. La cendre de bois modifiée a été la plus efficace parmi les matériaux testés : enlèvement de 107 mg/g de Ni et 294 mg/g de Zn en batch, et 64 mg/g de Ni et 62 mg/g de Zn en colonne. Il est à noter que les essais en colonne ont été arrêtés quand la concentration en Ni / Zn a atteint 0,5 mg/L, dans l'effluent final. Les matériaux modifiés pourraient être intéressants pour la récupération des métaux traités, ce qui réduirait éventuellement des problèmes de gestion des boues de traitement ainsi que l'empreinte environnementale de l'activité minière.

Pour le traitement de l'As et du Sb, un échantillon de biochar provenant d'un dépotoir de cendres (d'une usine de cogénération) a été modifié par greffe de fer. Deux techniques ont été évaluées, soit la greffe de fer par évaporation et par précipitation, permettant une augmentation massive de fer de 26,9% et 12,6% respectivement. Les essais en batch ont montré que la capacité de sorption du biochar greffé de fer par évaporation a triplé pour l'As (V) et quintuplé pour le Sb (III). Pour le biochar greffé de fer par précipitation, la capacité de sorption a doublé pour les deux contaminants, comparativement au biochar non modifié. Lors des essais en colonne, le biochar greffé de fer par évaporation a traité efficacement les effluents [pH 6; 1 mg/L As (V)] pendant plus de 286 jours. Le pH de l'effluent final se situait dans les limites autorisées par la loi (6 à 9,5), tandis que moins de 0,3 mg/L de Fe était lessivé.

Comme il était attendu, et en conformité avec la littérature, l'énoncé de l'hypothèse de recherche : « la modification des matériaux naturels et résiduels permet d'augmenter l'efficacité du traitement des effluents miniers, comparativement aux matériaux non modifiés » a été validée par cette première partie de l'étude.

Pour ce qui est des coûts de traitement des eaux minières contaminées à l'aide de matériaux modifiés, les informations sont rares dans la littérature. Cependant, l'analyse technico-économique

effectuée dans le cadre de ce projet fournit des pistes intéressantes. Pour le traitement d'un effluent contaminé à 1 mg/L As, en posant l'hypothèse d'une capacité de traitement de 100 et 1000 m<sup>3</sup>/jour, le coût de traitement par du biochar greffé de fer par évaporation sera de 14,49 et 14,24 \$/m<sup>3</sup> respectivement. Afin de diminuer ce coût, une analyse des éléments de coût a été effectuée. Celle-ci a mis en évidence le facteur de coûts le plus important, soit le réactif FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (92,4%). En remplaçant le FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O par du Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, le coût de traitement a été diminué à 9,63 et 9,38 \$/m<sup>3</sup>, respectivement. La nouvelle analyse des éléments de coût a révélé une diminution de l'impact du réactif utilisé pour la greffe de Fe à 85,3%.

Pour le traitement d'un effluent contaminé en 3,7 mg/L Ni et 9,1 mg/L Zn par la dolomite mi-calcinée, le coût du traitement serait de 1,41 \$/m<sup>3</sup> pour 100 m<sup>3</sup>/jour et de 0,53 \$/m<sup>3</sup> pour 1000m<sup>3</sup>/jour. L'augmentation du volume d'eau contaminée à traiter diminue considérablement le coût unitaire de traitement (d'environ 2,7 fois) mais produit aussi des changements dans la structure du coût (l'impact du prix d'acquisition du four diminue de 56,6% à 36,8% tandis que l'impact du coût d'énergie augmente de 39,4% à 52,6%, pour une augmentation du volume d'eau traitée de 100 à 1000 m<sup>3</sup>/jour). Si l'effluent est seulement contaminé en Zn (9,1 mg/L), le coût du traitement diminue à 0,90 \$/m<sup>3</sup> pour 100 m<sup>3</sup>/jour et à 0,40 \$/m<sup>3</sup> pour 1000 m<sup>3</sup>/jour. De plus, une optimisation est encore possible, car la capacité de traitement de 12,2 mg Zn/g dolomite mi-calcinée, a été déterminée en présence de Ni (enlevé 4,7 mg/g dolomite mi-calcinée).

Si le même effluent contaminé en Ni (3,7 mg/L) et en Zn (9,1 mg/L) est traité par la cendre de Boralex modifiée, le coût diminuera davantage : 0,53 \$/m<sup>3</sup> pour 100 m<sup>3</sup>/jour et de 0,26 \$/m<sup>3</sup> pour 1000 m<sup>3</sup>/jour. Cette diminution est due à la capacité d'enlèvement nettement supérieure de la cendre de Boralex modifiée, comparativement à celle de la dolomite mi-calcinée (107 versus 4,7 mg Ni/g et 294 versus 12,2 mg Zn/g). Si on traite un effluent contaminé seulement par du Zn, les coûts de traitement baissent légèrement (à 0,50 et 0,20 \$/m<sup>3</sup>), une optimisation étant encore possible car la capacité de traitement de 294 mg Zn/g cendre de Boralex modifiée a été déterminée en présence de Ni (enlevée 107 mg/g cendre de Boralex modifiée).

Si la cendre de Kirkland Lake est utilisée pour traiter l'effluent contaminé en Ni (3,7 mg/L) et Zn (9,1 mg/L), le coût de traitement serait légèrement supérieur comparativement à la cendre de Boralex modifiée, soit 0,65 \$/m<sup>3</sup> pour 100 m<sup>3</sup>/jour et de 0,33 \$/m<sup>3</sup> pour 1000 m<sup>3</sup>/jour, dû au prix exigé par le fournisseur et aux pertes plus élevées liées à la modification de la cendre (contenu plus élevé en matière organique, rendement de modification plus faible).

Le traitement du Ni et du Zn par la dolomite mi-calcinée et par la cendre modifiée par fusion alcaline et traitement hydrothermal semblent donc être deux solutions assez compétitives. Cependant, la dolomite est plus facile à activer que la cendre, tout en étant plus facile à dissoudre à l'acide concentré afin de récupérer les métaux. De plus, les pierres dolomitiques pourraient être utilisées pour le traitement passif avec écoulement, en plus du traitement actif.

Pour le traitement de l'As, le biochar greffé de fer semble une solution assez coûteuse, l'élément ayant la plus grande influence dans le coût étant la source de fer utilisée pour le greffage. Ce réactif pourrait être remplacé par du DMA fortement chargé en fer, largement disponible dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Cependant, le biochar greffé de fer obtenu ne devrait pas engendrer une contamination de l'effluent à traiter.

Pour conclure, les résultats de cette étude prouvent que la modification des matériaux naturels et résiduels permet d'augmenter l'efficacité de traitement des effluents miniers, comparativement aux matériaux non modifiés. Le coût de traitement peut être très compétitif, pour une technologie de fabrication très simple et propre, comparativement aux technologies actuellement utilisés. De plus, la récupération des métaux est possible.

**Mots clés :** drainage minier, drainage neutre contaminé, matériaux modifiés, essais de traitement en batch, essais de traitement en colonne, sorption, précipitation, analyse technico-économique

## ABSTRACT

The mining industry has an essential contribution to the global economic development and the overall progress of the society. At the same time, the mining industry produces and must handle responsibly large volumes of residues with significant environmental impacts.

Prolonged exposure of sulfides in mine tailings to air and water results in the generation of acid mine drainage (AMD). While most metals are dissolved mostly under the low pH conditions of AMD (<6), contaminated neutral drainage (CND, pH 6-9) may also contain concentrations of metals and metalloids exceeding legal standards. Since metal are elements therefore not biodegradable, they can be bio accumulated and lead to significant toxicity and disturbance in ecosystems. In addition, mine drainage represents a particular category of contaminated water, due to the mechanism of its generation, its load of contaminants and its impact on the environment: in the absence of control measures, mine drainage can persist hundreds of years after the closure of a mine. Therefore, the treatment is necessary before released an effluent into the environment.

Several treatment technologies for mining drainage are available. Classified as active, semi-passive and passive, they are based on physical, chemical and biological processes. However, most technologies have been developed to address the issue of AMD, while less work on the treatment of CND is available to date. In addition, conventional technologies have certain disadvantages: the management of large volumes of sludge, high maintenance and operation costs, high cost of initial capital, high consumption of chemicals, limited flow and membrane fouling.

In recent years, research has been directed towards emerging technologies in water treatment, such as the use of underutilized natural materials and industrial, local and readily available residues. Such materials can be modified to increase their chemical and mechanical stability as well as the sorption capacity of contaminants. The use of residues gives them a new life, in addition to eliminating the problem of their storage. The regeneration of the sorbent material as well as the possibility of recovery of the retained metals also contribute to reducing the cost of water treatment. However, despite the fact that the modified materials are extensively studied in the literature, and seem to be a very promising option for the treatment of contaminated water, very few studies present an evaluation of the costs of modification as well as of the water treatment by these materials.

The research hypothesis of the study is the following: the modification of natural and residual materials increases the efficiency of the treatment of the mining effluents, compared to the

unmodified materials and to other technologies of water treatment; moreover, the legal compliance is achieved faster and at lower cost and environmental impact.

The objective of this thesis is to evaluate the efficiency and the costs associated with the treatment of CND with modified natural and residual materials, as well as the stability (leaching) of contaminants and the feasibility of metals recovery. In order to achieve this, natural materials (dolomite), underutilized industrial (biochar), and residues (ashes from burning wood residues and bark) have been modified by simple technologies, in order to treat Ni, Zn, As and Sb in synthetic CND. The materials chosen are widely available in the Abitibi-Témiscamingue region, while the target contaminants are among the most problematic in Quebec.

A literature review conducted above all, allowed to inventory various modified materials for water treatment, like: dolomite, ash, biochar, Fe graft materials, cellulosic and lignocellulosic biomass, chitin and chitosan, crustacean shellfish and molluscs, microorganisms, activated charcoal, mud, sand and other various industrial residues. This inventory allowed to select the materials used in this project according to their availability in the region, the ease of modification, and the performance in the treatment of target contaminants. The literature review also highlighted that despite the abundance of studies on modified materials in scientific journals, very few of these studies go beyond the laboratory scale, concern actual effluents, and deal with the regeneration of the material, or sorbent and potential metal recovery. In addition, the assessment of material modification costs, water treatment costs for these materials, as well as an overall assessment of the feasibility of this type of project on an industrial scale, is very few covered in the literature.

After sampling, dolomite and two qualities of wood ash were firstly characterized and then modified. Batch-type tests thereafter evaluated the sorption capacity and kinetics for simultaneous removal of Ni and Zn by the raw and modified materials, the data obtained being used to design column tests. Column tests were continued for 119 days to treat CND (pH 6, 51.5 mg/L Ni and 46.5 mg/L Zn) to a concentration of 0.5 mg/L Ni or Zn, in the final effluent. The results showed that the raw materials (unmodified) were rather inefficient in column tests, compared to modified materials (criteria: removal of contaminants, duration before saturation, release of contaminants). However, pH correction of effluents treated with modified materials may be required. The modified wood ash was the most effective among the tested materials: removal of 107 mg/g of Ni and 294 mg/g of Zn in batch, and 64 mg/g of Ni and 62 mg/g of Zn in column (it should be noted that the column tests were stopped when the concentration of either Ni or Zn reached 0.5 mg/L, in the final

effluent). The modified materials could be of interest for the recovery of metals, which will eventually reduce sludge management issues as well as the environmental footprint of the mining activity.

For the treatment of As and Sb, a biochar sample from an ash depot (generated by a cogeneration plant) was modified by iron grafting. Two techniques were evaluated: iron grafting by evaporation and by precipitation, allowing a mass increase of iron of 26.9% and 12.6%, respectively. Batch tests showed that the sorption capacity of iron-grafted biochar by evaporation tripled for As (V) and quintupled for Sb (III). For the iron-grafted biochar by precipitation, the sorption capacity doubled for both contaminated compared with the unmodified (raw) biochar. In column tests, the iron-grafted biochar by evaporation effectively treated the influents [pH 6, 1 mg/L As (V)] for more than 286 days. The pH of the final effluent was within the legally allowed limits (6 to 9.5), while less than 0.3 mg/L Fe leached.

As expected, and in accordance with the literature, the research hypothesis stating that "the modification of natural and residual materials increases the efficiency of the treatment of mine effluents compared to unmodified materials" has been validated by this first part of the study.

Regarding to the cost of the mine impacted waters treatment by modified materials, information is scarce in the literature. Technico-economic analysis carried out within the framework of this project provides interesting information. For the treatment of an effluent contaminated with 1 mg/L As, assuming a treatment capacity of 100 and 1000 m<sup>3</sup>/day, the cost of treatment with iron-grafted biochar by evaporation will be 14.49 and respectively 14.24 CAD/m<sup>3</sup>. In order to reduce this cost, an analysis of the cost elements has been carried out. This showed the most important cost factor, the reagent FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (92.4%). By replacing FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O with Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> the treatment cost was decreased to 9.63 and respectively 9.38 CAD/m<sup>3</sup>. Moreover, the new cost element analysis revealed a decrease in the impact of the reagent used to graft the Fe, to 85.3%.

For the treatment of an effluent contaminated with 3.7 mg/L Ni and 9.1 mg/L Zn, by half-charred dolomite, the treatment cost will be 1.41 CAD/m<sup>3</sup> per 100 m<sup>3</sup>/day and of 0.53 CAD/m<sup>3</sup> per 1000 m<sup>3</sup>/day. The increase in the volume of contaminated water to be treated considerably reduces the unit cost (about 2.7 times) but also produces changes in the cost structure (the impact of the purchase price of the oven decreases by 56.6% to 36.8% while the impact of energy cost increases from 39.4% to 52.6%, for an increase in the volume of treated water from 100 to 1000 m<sup>3</sup>/day). If the effluent is only contaminated with Zn (9.1 mg/L), the treatment cost decreases to 0.90 CAD/m<sup>3</sup>

per 100 m<sup>3</sup>/day and to 0.40 CAD/m<sup>3</sup> per 1000 m<sup>3</sup>/day. In addition, optimization is still possible because the treatment capacity of 12.2 mg Zn/g dolomite half-charred, was determined in the presence of Ni (removed 4.7 mg/g dolomite half-calcined).

If the same effluent contaminated with Ni (3.7 mg/L) and Zn (9.1 mg/L) is treated with the modified Boralex wood ash, the cost will decrease further: 0.53 CAD/m<sup>3</sup> per 100 m<sup>3</sup>/day and 0.26 CAD/m<sup>3</sup> per 1000 m<sup>3</sup>/day. This decrease is due to the significantly higher removal capacity of the modified Boralex wood ash, compared to that of the half-charred dolomite (107 versus 4.7 mg Ni/g and 294 versus 12.2 mg Zn/g). If an effluent contaminated with only Zn is treated, the treatment costs decrease slightly (to 0.50 and 0.20 CAD/m<sup>3</sup>), an optimization being still possible, because the treatment capacity of 294 mg Zn/g modified Boralex wood ash, was determined in the presence of Ni (removed 107 mg/g modified Boralex wood ash).

If modified Kirkland Lake wood ash would be used to treat the effluent contaminated with Ni (3.7 mg/L) and Zn (9.1 mg/L), the cost of treatment will be slightly higher compared to the modified Boralex wood ash: 0.65 CAD/m<sup>3</sup> per 100 m<sup>3</sup>/day and 0.33 CAD/m<sup>3</sup> per 1000 m<sup>3</sup>/day, due to the wood ash price charged by the supplier and higher losses associated with ash modification (higher content in organic matter, lower modification yield).

The treatment of Ni and Zn by half-charred dolomite and by alkaline-modified ash seem to be two fairly competitive solutions. However, dolomite is easier to activate than wood ash, just as it is easier to dissolve with concentrated acid to recover metals. In addition, dolomitic stones could be used for passive flow treatment, in addition to active treatment.

For the treatment of As, the iron-grafted biochar seems a rather expensive solution, the element having the highest impact in the cost being the iron source reagent employed for grafting. This reagent could be replaced by AMD rich in iron, widely available in the region of Abitibi-Témiscamingue. However, the iron grafted biochar obtained should not cause contamination of the final (treated) effluent.

In conclusion, this study prove that the modification of natural and residual materials increases the efficiency of the treatment of mine effluents if compared to unmodified (raw) materials. The cost of the water treatment can be very competitive, for a very simple and clean manufacturing technology, compared to currently employed technologies. Further, metal recovery is possible.

**Keywords:** mine drainage, contaminated neutral drainage, modified materials, batch tests, column tests, sorption, precipitation, techno-economic analysis



## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
AVANT-PROPOS .....	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT .....	XI
TABLE DES MATIÈRES .....	XVI
LISTE DES TABLEAUX.....	XXI
LISTE DES FIGURES.....	XXIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XXVI
LISTE DES ANNEXES.....	XXVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1.1 Contexte de l'étude.....	1
1.2 Problématique générale .....	2
1.3 Hypothèses de recherche .....	3
1.4 Objectifs de la thèse.....	4
1.4.1 Objectif général .....	4
1.4.2 Objectifs spécifiques .....	4
1.5 Originalité du projet .....	5
1.6 Structure de la thèse.....	6
1.7 Retombées potentielles .....	9
1.8 Contributions scientifiques.....	9
1.8.1 Articles de revues scientifiques .....	10
1.8.2 Articles de conférences scientifiques .....	10

1.8.3	Poster .....	11
1.8.4	Présentations de conférence .....	11
1.8.5	Rapport scientifique .....	12
1.8.6	Rapports techniques .....	12
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE, ARTICLE 1 : METALS AND METALLOIDS TREATMENT IN CONTAMINATED NEUTRAL EFFLUENTS USING MODIFIED MATERIALS .....		
2.1	Abstract.....	14
2.2	Introduction .....	14
2.2.1	Metals and metalloids in contaminated circumneutral effluents.....	15
2.2.2	Treatment particularities and challenges .....	17
2.2.3	Objective of the critical review .....	18
2.3	Utilization of modified materials for the treatment of metals in contaminated effluents .	19
2.3.1	Dolomite .....	19
2.3.2	Ash.....	20
2.3.3	Biochar .....	29
2.3.4	Lignocellulosic and cellulosic biomass .....	30
2.3.5	Chitin, chitosan, crustacean and mollusks shells .....	32
2.3.6	Activated carbon.....	33
2.3.7	Iron-based materials .....	34
2.3.8	Other organic and mineral materials .....	35
2.4	Factors that influence modified materials' performance improvement .....	38
2.4.1	Physical surface properties .....	38
2.4.2	Chemical surface properties .....	39
2.4.3	Metals and metalloids removal mechanisms.....	41

2.4.4 Removal kinetics .....	45
2.5 Performance criteria .....	46
2.5.1 Factors that influence modified materials' efficiency .....	46
2.5.2 Element recovery, material regeneration, and water reuse.....	48
2.5.3 Evaluation in real vs. synthetic effluent treatment .....	50
2.5.4 Applicability in active, semi-passive, and passive treatment .....	50
2.6 Conclusion and research needs.....	52
2.7 Funding.....	53
2.8 References .....	53
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE.....	68
CHAPITRE 4 ARTICLE 2 : REMOVAL EFFICIENCY OF AS (V) AND SB (III) IN CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE BY FE-LOADED BIOCHAR .....	73
4.1 Abstract.....	73
4.2 Introduction .....	73
4.3 Materials and methods.....	76
4.3.1 Sampling and characterization of raw material .....	76
4.3.2 Fe-loading and characterization of produced materials .....	76
4.3.3 Batch testing .....	77
4.3.4 Column testing .....	79
4.4 Results and discussion.....	80
4.4.1 Raw material and Fe-loaded biochar characterization .....	80
4.4.2 Batch testing results.....	82
4.4.3 Column testing results .....	90
4.5 Conclusion.....	95
4.6 References .....	95

CHAPITRE 5	ARTICLE 3 : REMOVAL AND RECOVERY OF NI AND ZN FROM CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE BY THERMALLY ACTIVATED DOLOMITE AND HYDROTHERMALLY ACTIVATED WOOD ASH .....	101
5.1	Abstract.....	101
5.2	Introduction .....	101
5.3	Materials and Methods .....	103
5.3.1	Characterization of solid materials .....	103
5.3.2	Column study .....	104
5.3.3	Geochemical modelling.....	105
5.3.4	Column regeneration and metal recovery experiments .....	105
5.4	Results and discussion.....	106
5.4.1	Treatment efficiency in column study .....	106
5.4.2	Efficiency of column regeneration and metal recovery experiments .....	111
5.4.3	Comparison of Ni and Zn removal by different materials under dynamic conditions... .....	112
5.5	Conclusion.....	117
5.6	Funding.....	117
5.7	References .....	118
CHAPITRE 6	ANALYSE TECHNICO-ÉCONOMIQUE.....	122
6.1	Définition des paramètres d'exploitation et opératoires.....	122
6.2	Cas 1 : Coût de traitement de l'As des effluents miniers contaminés .....	126
6.3	Cas 2 - Coût de traitement du Ni et du Zn des effluents miniers contaminés .....	131
6.3.1	Dolomite mi-calcinée .....	131
6.3.2	Cendres modifiées .....	135

6.3.3 Analyse comparative des coûts de traitement de l'As, du Ni et du Zn des effluents contaminés et paramètres à améliorer pour réduire les coûts.....	142
CHAPITRE 7 SOMMAIRE ET DISCUSSION GÉNÉRALE.....	145
7.1 Traitement de l'As et du Sb.....	147
7.2 Traitement du Ni et du Zn .....	150
7.3 Analyse technico-économique.....	154
CHAPITRE 8 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....	158
8.1 Conclusions .....	158
8.1.1 Efficacité du biochar greffé de Fe pour le traitement de l'As et du Sb .....	158
8.1.2 Efficacité de la dolomite mi-calcinée et des cendres de bois modifiées par fusion alcaline et traitement hydrothermal dans l'enlèvement du Ni et du Zn .....	159
8.1.3 Mécanisme d'enlèvement de l'As et du Sb par le biochar greffé de Fe .....	160
8.1.4 Mécanismes d'enlèvement du Ni et du Zn par la dolomite mi-calcinée et la cendre de bois modifiée par fusion alcaline et traitement hydrothermale, et faisabilité de la récupération des métaux traités .....	161
8.1.5 Coûts de fabrication des matériaux modifiés et de traitement des effluents contaminés par les matériaux modifiés (analyse technico-économique) .....	162
8.2 Recommandations .....	165
BIBLIOGRAPHIE .....	167

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Adsorption capacity improvement by modification of several natural and residual materials .....	21
Tableau 2.2: Adsorption capacities and treatment efficiency for metals and metalloids of several modified materials.....	25
Tableau 4.1: Physicochemical characteristics of raw and Fe-loaded biochars .....	81
Tableau 4.2: Equilibrium isotherm parameters of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars.....	86
Tableau 4.3: Efficiency (%) of As (V) and Sb (III) removal by raw and Fe-loaded biochars as a function of time .....	89
Tableau 4.4: Performance of Fe-loaded biochars for synthetic DNC treatment in column testing .....	92
Tableau 5.1: Dynamic flow testing parameters.....	104
Tableau 5.2: Dynamic flow testing results.....	110
Tableau 5.3: Comparative removal for Ni and Zn, relative to various materials, under dynamic conditions .....	114
Tableau 6.1: Structure du coût de traitement de l'As par biochar greffé de Fe provenant du $\text{FeCl}_3$ .....	129
Tableau 6.2: Structure du coût de traitement de l'As par biochar greffé de Fe provenant du $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	130
Tableau 6.3: Structure du coût de traitement du Ni par la dolomite mi-calcinée .....	133
Tableau 6.4: Structure du coût de traitement du Zn par la dolomite mi-calcinée .....	134
Tableau 6.5: Structure du coût de traitement du Ni par la cendre de Boralex modifiée .....	136
Tableau 6.6: Structure du coût de traitement du Zn par la cendre de Boralex modifiée.....	137
Tableau 6.7: Structure du coût de traitement du Ni par la cendre de Wood Ash Industries modifiée .....	139

Tableau 6.8: Structure du coût de traitement du Zn par la cendre de Wood Ash Industries modifiée .....	140
Tableau 6.9: Coût de traitement de l'As, du Ni et du Zn par des matériaux modifiés.....	143
Tableau 8.1: Données centralisées des coûts de fabrication des matériaux et de traitement des eaux contaminées ainsi que de la quantité et la stabilité / charge des résidus .....	164
Tableau A.1 : Physicochemical parameters of various circumneutral metal contaminated mine drainage compared to average natural river water. ....	171
Tableau A.2 : Anthropogenic sources of metal polluted circumneutral waters. ....	172
Tableau B.1 : The $R^2$ coefficients of experimental data fitted to the equations of kinetic models .....	176
Tableau B.2 : Residual contamination summary, highest concentrations per biochar type.....	176
Tableau C.1 : Physicochemical and mineralogical characteristics of raw and activated dolomite and wood ash (adapted from [19,20]) .....	184
Tableau C.2 : pH, Eh, metals, metalloids and sulfur concentrations monitoring during treatment of Ni and Zn by raw and activated dolomite (all concentrations mg/L, Eh mV) .....	185
Tableau C.3 : pH, Eh, metals, metalloids and sulfur concentrations monitoring during treatment of Ni and Zn by raw ash (all concentrations mg/L, Eh mV).....	186
Tableau C.4 : pH, Eh, metals, metalloids and sulfur concentrations monitoring during treatment of Ni and Zn by hydrothermally activated ash (all concentrations mg/L, Eh mV).....	187
Tableau C.5 : Ni and Zn concentrations, and pH monitoring, during the rinse test of MAB.....	188
Tableau C.6 : Ni and Zn concentrations, and pH monitoring, during the rinse test of MAW.....	189
Tableau D.1 : Détails du coût de fabrication du biochar greffé de Fe du $\text{FeCl}_3$ .....	191
Tableau D.2 : Détails du coût de fabrication du biochar greffé de Fe du $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	193
Tableau D.3 : Détails du coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée pour traiter le Ni .....	195
Tableau D.4 : Détails du coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée pour traiter le Zn .....	196

Tableau D.5 : Détails du coût de modification de la cendre de Boralex pour traiter le Ni.....	197
Tableau D.6 : Détails du coût de modification de la cendre de Boralex pour traiter le Zn.....	200
Tableau D.7 : Détails de la préparation des colonnes de traitement de l'As et du Sb.....	203
Tableau D.8 : Détails de la préparation des colonnes de traitement du Ni et du Zn.....	204



## LISTE DES FIGURES

Figure 4.1: Adsorption of As (V) and Sb (III) from synthetic CND on raw and Fe-loaded biochar: (a) As adsorption isotherms, (b) Sb adsorption isotherms, (c) As adsorption %, (d) Sb adsorption %, (e) As adsorption kinetics, (f) Sb adsorption kinetics .....	85
Figure 4.2: Evolution of metalloids concentrations during the treatment of synthetic CND by raw and Fe-loaded biochar in column testing: (a) As concentration over 87 days, (b) Sb concentration over 87 days, (c) As concentration over 286 days.....	91
Figure 4.3: Evolution of pH during the treatment of synthetic CND by raw and Fe-loaded biochar in column testing: (a) 87 days period (b) 286 days period.....	93
Figure 5.1: Evolution of Ni (a) and Zn (b) concentration during the treatment of synthetic CND by raw and activated dolomite, in column testing.....	107
Figure 5.2: Evolution of Ni (a) and Zn (b) concentration during the treatment of synthetic CND by raw and hydrothermally activated wood ash and Dowex resin, in column testing. ....	108
Figure 5.3: Evolution of pH during the treatment of synthetic CND by raw and activated dolomite, wood ash, and Dowex resin, in column testing .....	109
Figure 6.1: Colonnes de traitement du DNC.....	125
Figure 6.2: Réacteur de traitement du DNC (adapté de Walker et al., 2005) .....	126
Figure 5.3: Étapes de production du biochar greffé de Fe .....	127
Figure 6.4: Schéma de production de la dolomite mi-calcinée .....	131
Figure 6.5: Étapes de production de la cendre modifiée .....	135
Figure B.1 : a) FTIR spectra of biochar (red), E-product (green), and P-product (blue); b) FTIR spectra of biochar before (red) and after (blue) column treatment; c) FTIR spectra of E-product before (red) and after (blue) column treatment; d) FTIR spectra of P-product before (red) and after (blue) column treatment.....	177
Figure B.2 : a) Langmuir model fitting of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars; b) Freundlich model fitting of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded	

biochars; c) Pseudo-first order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.5)]; d) Pseudo-second order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.6)]; e) Pseudo-second order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.7)].....179

Figure C.1 : a) Breakthrough curve of Ni by modified materials; b) Breakthrough curve of Zn by modified materials .....190

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AMD	Acid Mine Drainage
ASGM	Artisanal- and Small-Scale Gold Mining
BATEA	Best Available Technologies Economically Achievable
b	Langmuir Model Constant Related to the Energy of Adsorption (L/mg)
BLD	Below Detection Limit
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
C <sub>e</sub>	Metal / Metalloid Concentration at Equilibrium Solutions (mg/L)
CEC	Cation Exchange Capacities / capacité d'échange cationique
C <sub>i</sub>	Metal / Metalloid Concentration in the Initial Solutions (mg/L)
C <sub>t</sub>	Metal / metalloid Concentration at any Time <i>t</i>
CND	Contaminated Neutral Drainage
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage minier contaminé
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
Eh / POR	Potentiel d'oxydo-réduction
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HRT	Hydraulic Residence Time
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
k <sub>1</sub>	Kinetic Rate Constants (1/h)
k <sub>2</sub>	Kinetic Rate Constants (g/mg/h)
k <sub>3</sub>	Kinetic Rate Constants (g/mg/h)
k <sub>f</sub>	Freundlich Coefficient, (mg/g) / (mg/L) <sup>n</sup>

LCA	Life Cycle Assessment
m	Amount of Dry Material Used for Testing
MDDELCC	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
MEND	Mine Environment Neutral Drainage
MMER	Metal and Diamond Mining Effluent Regulations
n	Freundlich Coefficient
pH	Potentiel hydrogène
pH <sub>PZC</sub>	Point of Zero Charge
PVC	Polyvinyl Chloride
q <sub>e</sub>	Sorption Capacity (mg/g) at Equilibrium
q <sub>max</sub>	Maximum Adsorption Capacity of the Adsorbent (mg/g)
q <sub>t</sub>	Sorption Capacity (mg/g) at any time <i>t</i>
SI	Saturation Indices
TRH	Temps de residence hydraulique
UNEP	United Nation Environment Program
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	Volume of Solution (L)
WAI	Wood Ash Industries
XRF	X-ray Fluorescence

## LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Matériel supplémentaire publié avec l'article #1 .....	171
Annexe B - Matériel supplémentaire publié avec l'article #2.....	176
Annexe C- Matériel supplémentaire publié avec l'article #3.....	184
Annexe D - Tableaux supplémentaires du Chapitre 6 Analyse technico-économique .....	191

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

### 1.1 Contexte de l'étude

L'industrie minière apporte une contribution essentielle au développement économique mondial et au progrès global de la société. En même temps, l'industrie minière produit et doit gérer d'une manière responsable le plus grand volume de déchets au monde, alors les impacts socio-environnementaux de l'activité minière ne sont pas négligeables (UNEP, 1996). Les exploitations minières doivent composer avec la nécessité d'optimiser leur efficacité de production, tout en maintenant une opération propre et durable.

Les rejets miniers solides (ex. stériles, résidus de concentrateur, boues), liquides (ex. drainage minier, eaux de procédé) et gazeux (ex.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ) ont un potentiel réel de contamination de l'environnement (eaux de surface et souterraines, sol, air). À titre d'exemple, les opérations minières peuvent affecter la qualité des eaux de surface et souterraines en modifiant leur pH (soit acide ou alcalin), ainsi que par la contamination avec des métaux, métalloïdes, cyanures, composés azotés, thiosels, sulfate, phosphates, etc. (Rakotonimaro et al., 2017).

Le drainage minier représente une catégorie particulière d'eau contaminée, dû au mécanisme de sa génération, sa charge en contaminants (type, concentration, débit), ainsi que par son impact sur l'environnement. De plus, en absence de mesures de contrôle, le drainage minier peut persister des centaines d'années après la fermeture d'une mine (Sapsford, 2013; Kučerová et al., 2014; Frau et al., 2015). Le drainage minier peut être classifié en acide (DMA), autour de la neutralité (drainage neutre contaminé - DNC), basique, minéralisé ou salin (Nordstrom et al., 2015). Bien que le DMA est le plus fréquent et dommageable, le DNC devient de plus en plus une préoccupation environnementale majeure (Stantec, 2004; Bright et Sandys, 2015; Nordstrom et al., 2015).

L'exposition prolongée des sulfures présents dans les résidus miniers à l'air et à l'eau entraîne la génération du DMA. Alors que la plupart des métaux sont dissous surtout dans les conditions de faible pH du DMA (<6), le DNC (pH 6-9) peut aussi contenir des concentrations en métaux et en métalloïdes (As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, U et Zn), dépassant les normes légales en vigueur. Étant donné que les éléments métalliques ne sont pas biodégradables, ils peuvent être bio-accumulés et entraîner de la toxicité et des perturbations significatives sur les écosystèmes

(Stantec, 2004). Par conséquent, le traitement du drainage minier est nécessaire, avant le rejet des effluents dans l'environnement.

## 1.2 Problématique générale

Plusieurs technologies de traitement du drainage minier sont disponibles et permettent la diminution des concentrations en métaux / métalloïdes afin de respecter les normes environnementales. Ces technologies de traitement sont classifiées en actives, semi-passives et passives, qui sont ensuite reclassifiées en termes de techniques chimiques et biologiques (Johnson et Hallberg, 2005). Parmi les technologies classiques de traitement des métaux du drainage minier, nous pouvons compter les suivantes: la précipitation chimique, l'échange ionique, la coagulation-floculation, la flottation, la filtration membranaire, l'électrolyse et l'adsorption. Il faut toutefois noter que la plupart des technologies ont été développées pour répondre à la problématique du DMA, alors que peu de travaux sur le traitement du DNC sont disponibles à ce jour. De plus, les technologies classiques présentent certains inconvénients tels que: la nécessité de gérer sécuritairement de grands volumes de boues (précipitation chimique, coagulation-floculation), des coûts d'entretien et d'opération élevés (précipitation chimique, échange ionique, flottation, filtration membranaire), des coûts élevés en capital initial (échange ionique, flottation, filtration membranaire, traitement électrochimique), une consommation élevée en produits chimiques (coagulation - floculation), des débits limités et l'encrassement des membranes (filtration membranaire) (O'Connell et al., 2008).

Au cours des dernières années, la recherche a été orientée vers des technologies émergentes pour le traitement des eaux contaminées, comme l'utilisation de matériaux naturels sous-utilisés et de résidus industriels, locaux et facilement disponibles. De plus, les matériaux naturels sous-utilisés (ex. dolomite, sable, tourbe) et les résidus (ex. déchets de bois, cendres, biomasse, coquillage, boues) peuvent être modifiés. La modification a pour but principal d'augmenter la stabilité chimique et mécanique du matériau, ainsi que sa capacité de sorption des métaux (Walker et al., 2005; Qiu et Zheng, 2009; Vadapalli et al., 2010). L'utilisation de résidus permet de leur donner une nouvelle vie, en plus d'éliminer les problèmes liés à leur stockage à long terme (Miyake et al., 2002; O'Connell et al., 2008). La régénération du matériau sorbant ainsi que la possibilité de récupération des métaux retenus contribuent également à diminuer le coût de traitement de l'eau (Castro et al., 2004; Zhang et al., 2007; Lata et al., 2015). Enfin, les technologies de traitement des

eaux usées utilisant des résidus comme matériaux absorbants sont moins dispendieuses que les technologies classiques (Argun et al., 2007; Malkoc et Nuhoglu, 2006 ; Shah et al., 2013).

Plusieurs études disponibles dans la littérature mettent en évidence l'amélioration des performances du traitement des métaux et métalloïdes par la modification des matériaux naturels et résiduels, comparativement aux matériaux d'origine (Liu et al., 2009; Regmi et al., 2012; Xue et al., 2012; Alidoust et al., 2015). Selon certaines études, ces matériaux modifiés peuvent être aussi performants (Orlando et al., 2002; Querol et al., 2002; Hui et al., 2005; Qiu et Zheng, 2009), voir même plus efficaces (Mohan et al., 2007; Qiu et Zheng, 2009) que des matériaux utilisés dans les technologies classiques (ex. zéolites naturelles et de synthèse, résines échangeuses d'ions, charbon actif). Cependant, très peu d'études présentent des évaluations de coûts de traitement par des matériaux naturels et résiduels modifiés, ainsi que la régénération de ces matériaux et la récupération potentielle des éléments métalliques (qui pourraient diminuer davantage les coûts de traitement).

### **1.3 Hypothèses de recherche**

L'hypothèse principale de recherche du présent projet de doctorat s'énonce comme suit : la modification des matériaux naturels et résiduels permet d'augmenter l'efficacité du traitement des effluents miniers, comparativement aux matériaux non modifiés et aux autres technologies de traitement de l'eau, et l'atteinte de la conformité légale plus rapidement ainsi qu'à moindres coût et impact environnemental.



## **1.4 Objectifs de la thèse**

### **1.4.1 Objectif général**

L'objectif général du projet est d'évaluer l'efficacité et les coûts associés au traitement du drainage minier neutre contaminé (DNC) par des matériaux naturels et résiduels modifiés, ainsi que la stabilité (lixiviation) des contaminants et la récupération potentielle des métaux à valeur ajoutée.

### **1.4.2 Objectifs spécifiques**

Pour atteindre l'objectif principal, les objectifs spécifiques du projet sont les suivants:

1. Caractériser et modifier du biochar par greffe de Fe.
2. Évaluer comparativement la capacité et les cinétiques de sorption de l'As et du Sb par le biochar et par le biochar greffé de Fe.
3. Évaluer l'efficacité de la dolomite mi-calcinée et des cendres de bois modifiées dans l'enlèvement du Ni et du Zn ainsi que du biochar greffé de Fe dans l'enlèvement de l'As et du Sb.
4. Caractériser les matériaux à la fin des essais afin d'évaluer les mécanismes d'enlèvement du Ni, du Zn, de l'As et du Sb.
5. Évaluer la faisabilité de la régénération des matériaux et de la récupération du Ni et du Zn.
6. Évaluer les coûts de traitement par les matériaux non modifiés et modifiés (analyse technico-économique).

## 1.5 Originalité du projet

Dans le cadre de ce projet de doctorat, la performance comparative des trois matériaux modifiés relativement aux matériaux d'origine a été évaluée pour le traitement de deux métaux (Ni et Zn) et de deux métalloïdes (As, Sb) du DNC. Une étude technico-économique a ensuite été effectuée. Les trois matériaux étudiés sont les suivants : la dolomite, les cendres de bois et le biochar. L'efficacité de la dolomite et des cendres de bois a été évaluée pour le traitement du Ni et du Zn tandis que celle du biochar, pour le traitement de l'As et du Sb.

L'originalité du présent projet consiste en l'utilisation de matériaux naturels (dolomite) et produits industriels (biochar) sous-utilisés, ainsi que de résidus industriels (cendre), locaux, facilement disponibles à faible coût et abondants pour traiter deux métaux typiques du DNC (Ni et Zn) ainsi que deux métalloïdes communs (As et Sb).

De nombreux travaux sont disponibles dans la littérature, au sujet de la modification chimique des matériaux afin de traiter des métaux et métalloïdes. Toutefois, certains matériaux sont peu explorés, comme la dolomite mi-calcinée et les cendres de bois modifiées pour le traitement du Ni et du Zn, ou le biochar greffé de Fe pour le traitement de l'As et du Sb, à pH neutre.

Les études existantes concernent l'amélioration de la procédure de modification chimique du matériau, les performances des matériaux modifiés pour l'enlèvement des métaux et métalloïdes étant évaluées dans la plupart des cas seulement par des essais de type batch. Dans le cadre du présent projet, des essais en colonne ainsi que des essais de régénération du matériau sorbant et de récupération des métaux ont été effectués.

Les coûts réels de traitement de l'eau dans le cas des technologies utilisant des matériaux naturels et industriels sous-utilisés (ex. la dolomite, le biochar) et des résidus industriels (ex. la cendre de bois) modifiés sont peu connus. La régénération du matériel sorbant et la récupération des métaux pourraient diminuer davantage le coût de traitement. Ces aspects ont également été traités dans le cadre du présent projet.

## 1.6 Structure de la thèse

Le premier chapitre de ce document traite du contexte et de la problématique générale des rejets à gérer par l'industrie minière, et plus particulièrement du drainage minier. La génération, la composition variable, la persistance dans le temps et les conséquences sur environnement du drainage minier sont résumées, ainsi que la nécessité de traiter les effluents miniers avant leur rejet dans l'environnement. Les technologies classiques sont mentionnées, ainsi que certaines de leurs limites. La technologie (émergente) évaluée dans le cadre de ce projet est basée sur la modification des matériaux naturels (dolomite) et industriels (biochar) sous-utilisés, et de résidus industriels (cendre), locaux et facilement disponibles. Ce même chapitre introductif présente l'originalité du projet, l'hypothèse de recherche et les objectifs du projet (général et spécifiques), l'organisation générale du document, les retombées ainsi que les principales contributions à la recherche de l'auteure de la présente thèse.

Ensuite, le chapitre 2, de revue de littérature, est constitué de l'article intitulé « Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials ». L'article présente la problématique du DNC ainsi que les particularités et les défis de son traitement : la présence de plusieurs contaminants, le pH, la possibilité de régénérer les matériaux, de récupérer des composés ayant une valeur économique et de réutiliser l'eau, les limites et les nouveaux outils pour l'évaluation et le choix d'une technologie de traitement. Les performances des divers matériaux modifiés (dolomite, cendres, biochar, matériaux greffés de Fe, biomasse cellulosique et lignocellulosique, chitine et chitosane, coquillage de crustacées et mollusques, microorganismes, charbon activé, boue, sable et autres résidus industriels), dans le traitement de l'eau, sont présentées. Les facteurs influençant l'amélioration des performances des matériaux modifiés versus les matériaux d'origine sont groupés et par la suite discutés en détail (propriétés physiques et chimiques de surface, mécanismes d'enlèvement des métaux et métalloïdes : échange ionique, précipitation, complexation, oxydoréduction et adsorption physique). Les critères de performance identifiés pour la discussion de la performance des matériaux sont : l'applicabilité pour le traitement actif, semi-passif et passif; le traitement des effluents réels; la récupération des métaux, des matériaux et de l'eau; l'influence des divers facteurs tel que le pH, le ratio sorbant : solution, les ions compétiteurs, sur l'efficacité des matériaux.

Le chapitre 3 présente la méthodologie générale du présent projet de doctorat, soit la revue de littérature, la recherche des matériaux afin de traiter efficacement et à faible coût les contaminants problématiques pour la région de l'Abitibi-Témiscamingue (Ni, Zn, As et Sb), la caractérisation des matériaux, la modification des matériaux (incluant l'élaboration et la validation des protocoles), la caractérisation des matériaux modifiés, les essais en batch, les essais en colonne, les essais de récupération du Ni et du Zn pour régénération / réutilisation de la dolomite mi-calcinée et de la cendre de bois modifiée, et enfin, l'analyse technico-économique.

Par la suite, le chapitre 4 présente l'article intitulé « Removal efficiency of As (V) and Sb (III) in contaminated neutral drainage by Fe-loaded biochar ». L'article expose la modification par greffe de fer d'un échantillon de biochar provenant d'un dépotoir de cendres (Wood Ash Industries, Kirkland Lake, Ontario, Canada) d'usine de cogénération (Kirkland Lake Power Corp., Ontario, Canada) qui utilise des résidus de bois. Le fer est greffé par deux techniques, soit par évaporation (produit E, 26,9% Fe greffé) et par précipitation (produit P, 12,6% Fe greffé). L'efficacité des échantillons de biochar d'origine ainsi que de biochar greffé de fer a été évaluée par des essais de type batch et des essais avec écoulement pour l'enlèvement de l'As (V) et du Sb (III) d'un DNC, synthétique (pH 6). Les résultats des essais en batch ont montré que la capacité de sorption du produit E a triplé pour As (V) et quintuplé pour Sb (III), tandis que pour le produit P, il a doublé pour les deux contaminants visés par l'étude, comparativement au biochar brut. De plus, l'enlèvement de l'As (V) par le produit E a été de 90% en moins de 8 heures, pour des concentrations initiales maximales de 50 mg/L. Lors des essais en colonne, le produit E a traité efficacement les affluents [pH 6; 1 mg/L As (V)] pendant plus de 286 jours. Le pH de l'effluent final se situait dans les limites autorisées par la loi (6 à 9,5), tandis que moins de 0,3 mg/L de Fe était lixivié. Sur la base de ces résultats, le biochar chargé de Fe par évaporation (produit E) semble prometteur pour le traitement de l'As (V) présent dans les DNC.

Le chapitre 5 présente l'article intitulé « Removal and recovery of Ni and Zn from neutral mine drainage by thermally activated dolomite and hydrothermally activated wood ash ». L'étude présentée dans l'article est la suite de recherches antérieures, réalisées dans le cadre de la maîtrise de l'auteure de la présente thèse. La dolomite et les deux qualités de cendres ont été modifiées (par calcination dans un four à 750°C pendant 1 heure et respectivement par fusion alcaline dans un four à 600°C pendant 2 heures et traitement hydrothermal). Leur performance à enlever simultanément le Ni et le Zn a été évaluée à l'aide d'essais de type batch. Les résultats de ces essais

(l'enlèvement du Ni était de 4,7 mg/g pour la dolomite activée et de 123 mg/g pour la cendre activée, tandis que l'enlèvement du Zn était de 12,2 mg/g pour la dolomite activée et de 294 mg/g pour la cendre activée) ont permis de réaliser le design des essais en colonne, présentés dans l'article de doctorat. Les performances de la dolomite et des cendres de bois d'origine et activées ont été évaluées en colonne pour enlèvement du Ni et du Zn présents dans du DNC (pH 6 ; 51,5 mg/L Ni et 46,5 mg/L Zn) pendant 119 jours. Les essais ont été arrêtés lorsque les concentrations en métaux dans l'effluent final ont atteint 0,5 mg/L. Les résultats ont montré que la cendre de bois activée thermiquement était la plus efficace parmi tous les matériaux testés (enlèvement de 64 mg/g de Ni et 62 mg/g de Zn). À la fin de la période d'essai, les métaux pourraient être récupérés par dissolution avec de l'acide concentré et par des procédés hydrométallurgiques à partir des matériaux saturés. Sur la base de ces résultats, les cendres de bois activées thermiquement pourraient être considérées comme une option prometteuse pour le traitement du Ni et du Zn présents dans le DNC. Cependant, la correction du pH des effluents traités pourrait être nécessaire. Les matériaux saturés pourraient être intéressants pour la récupération des métaux traités, ce qui réduirait aussi les problèmes de gestion des boues.

Le chapitre 6 comprend une analyse technico-économique qui traite du coût de fabrication pour les matériaux modifiés ainsi que du coût de traitement pour les contaminants visés, afin de valider la faisabilité du traitement des effluents miniers contaminés par des matériaux modifiés. Selon la littérature, le traitement des effluents par des matériaux modifiés semble une voie prometteuse, afin de réduire l'empreinte environnementale et les coûts des opérations minières. Cependant, des résultats des évaluations de coûts sont rarement présents dans les publications scientifiques.

Le chapitre 7 comprend une discussion générale intégrée de l'ensemble des résultats présentés dans la thèse, en lien avec les objectifs, la méthodologie et la revue de la littérature.

Enfin, le dernier chapitre (chapitre 8) présente des conclusions et des recommandations.

## 1.7 Retombées potentielles

Plusieurs études sont disponibles dans la littérature au sujet des performances des matériaux naturels et résiduels modifiés pour le traitement des métaux et des métalloïdes. Les mécanismes d'enlèvement des contaminants, la récupération des éléments d'intérêt, ainsi que la régénération visant la réutilisation de ces matériaux, sont amplement présentés. Cependant, très peu d'études présentent des évaluations de coûts de fabrication et de traitement des effluents contaminés, par ces matériaux. Ce projet permettra ainsi d'apporter des données d'intérêt à ce sujet, en plus de la contribution liée aux aspects scientifiques de la modification du biochar par greffe de fer, et du traitement du Ni, du Zn, de l'As et du Sb, par les matériaux modifiés dans le cadre de la présente étude. Une meilleure connaissance des coûts de traitement des effluents contaminés par des matériaux naturels sous-utilisés et par des résidus modifiés, pourrait orienter la recherche dans ce domaine, afin d'apporter une solution viable à un besoin réel. Ceci permettra la réduction de l'intensité de l'utilisation des matières premières, l'intensification du recyclage des résidus, l'extension de la durée de vie des produits, l'approvisionnement écoresponsable, le tout pour réduire, enfin, l'empreinte environnementale de notre société.

## 1.8 Contributions scientifiques

Cette thèse est composée de huit chapitres dont trois sont sous forme d'articles de revue publiés ou soumis dans des revues scientifiques internationales.

Cette thèse a fait l'objet, en plus de trois articles de revue scientifique (A4, A5 et A6), d'un article de conférence (AC4) et d'un poster (P1). Je suis l'auteure principal des articles publiés dans le cadre de la thèse. Le travail réalisé depuis la collecte des données jusqu'à la rédaction a été effectué par moi-même sous la supervision de ma directrice Carmen Mihaela Neculita et mes co-directeurs Thomas Genty et Gérard J. Zagury.

Les articles A1, A2, AC1 présentent des résultats obtenus lors des travaux de maîtrise. Il faut toutefois remarquer que l'effort de publication des articles A1, A2, AC1 et AC2 a été réalisé pendant le doctorat (des essais supplémentaires en laboratoire et des interprétations plus poussées ont été exigés par les réviseurs). Enfin, l'article AC2 intègre des données obtenues lors des travaux de doctorat.

### 1.8.1 Articles de revues scientifiques

- A1 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Bussière, B, Potvin, R (2016) « Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral mine drainage » *Journal of Hazardous Materials*, 310:48-55.
- A2 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Bussière, B, Potvin, R (2017) « Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash » *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52:117–126.
- A3 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T (2018) « Treatment of manganese in acid and neutral mine drainage using modified dolomite » *International Journal of Environmental Impacts*, 1:323 - 333.
- A4 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Zagury, GJ (2018) « Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials » *Journal of Environmental Management*, 212:142-159.
- A5 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Zagury, GJ (2019) « Removal efficiency of As (V) and Sb (III) in contaminated neutral drainage by Fe-loaded biochar » *Environmental Science and Pollution Research*, 26:9322-9332.
- A6 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Zagury, GJ (2019) « Removal and recovery of Ni and Zn from contaminated neutral drainage by thermally activated dolomite and hydrothermally activated wood ash » (soumis pour publication potentielle dans *Journal of Environmental Quality*).

### 1.8.2 Articles de conférences scientifiques

- AC1 Calugaru, IL, Genty, T, Bussière, B, Potvin, R, Neculita, CM (2016) « Efficiency of modified wood ash in metal sorption from contaminated neutral drainage » The 5th International Congress on Water Management in Mining (Water in Mining 2016), Santiago, Chile, May 18-20, 2016.

- AC2 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Bussière, B, Potvin, R, Zagury, GJ (2016) «Effectiveness of thermally activated dolomite in Ni and Zn treatment from contaminated neutral drainage » The 16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP 2016), Istanbul, Turkey, October 5-7, 2016.
- AC3 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T (2017) « Treatment of manganese in acid and neutral mine drainage using modified dolomite » Water Resources Management, Prague, Czech Republic, July 18-20, 2017.
- AC4 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Zagury, GJ (2017) « Treatment of metals and metalloids in neutral mine effluents using modified materials » The 2nd International Symposium on Land Reclamation and Ecological Restauration (LRER 2017), Chine, October 20-23, 2017.

### **1.8.3 Poster**

- P1 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Bussière, B, Potvin, R (2016) « Modification des matériaux naturels et des résidus industriels et application à la rétention des métaux du drainage minier » 5<sup>e</sup> édition du Symposium sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda, Juin 14-17, 2015.

### **1.8.4 Présentations de conférence**

- C1 Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Potvin, R, Bussière, B (2014) « Le traitement du Ni et du Zn par la dolomite mi- calcinée », 39<sup>e</sup> Congrès national sur la réhabilitation des sites dégradés (Association Canadienne de Réhabilitation des Sites Dégradés), Mont-Tremblant, Canada, Septembre 22-25, 2014.
- C2 Smirnova, E, Calugaru, IL, Genty, T (2014) « Utilisation du biochar dans la restauration de sites miniers », Journée sur le biochar, Université Laval, Québec, Canada, 27 février 2014.
- C3 Genty, T, Calugaru, IL (2015) « Reuse of high density sludge to treat As, Sb, Ni, and Zn », 6th Mining and the Environment International Conference, Laurentian University Sudbury, Ontario, Canada, June 20-25, 2015.



### 1.8.5 Rapport scientifique

RS1 Calugaru, Iuliana Laura (2014). *Modification des matériaux naturels et des résidus industriels et application à la rétention des métaux du drainage minier*. Mémoire de maîtrise, Institute de Recherche en Mines et en Environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, 135 p.

### 1.8.6 Rapports techniques

RT1 Calugaru, IL (2014) « Valorisation des boues de traitement du drainage minier acide pour la rétention de l'arsenic », Projet PART2013A056, Financement de 25 292\$.

RT2 Calugaru, IL (2014) « Modification chimique et minéralogique de la dolomite (par micalcination), des cendres (par fusion alcaline et traitement hydrothermal) et du biochar (par greffe de fer) ». Projet Traitement passif des effluents miniers (2011-2017). Co-chercheur. Projet financé par le CRSNG.

RT3 Calugaru, IL (2014) « Modification chimique des sciures de feuillus (boulot et érable) et conifères (pin gris et épinette) par hydrolyse acide et sulfonation ». Projet Traitement passif des effluents miniers (2011-2017). Co-chercheur. Projet financé par le CRSNG.

RT4 Calugaru, IL (2015) « Essais de traitement du phénol par sorption », Projet Traitement du phénol de parc à écorces (2014-2017). Co-chercheur. Projet financé par le CRSNG.

RT5 Calugaru, IL (2015) « Greffe de Fe sur sous-produits de combustion du bois : cendre et biochar », Projet Développement d'un matériau innovant à base de biochar greffé de fer pour la rétention de l'arsenic et la végétalisation des sites miniers (2014-2017). Co-chercheur. Projet financé par le CRIBIQ.

RT6 Calugaru, IL (2015) « Essais en mini colonne de traitement pour le Ni, le Zn, l'As et le Sb, par des matériaux naturels, résidus industriels, et leurs produits de modification chimique ». Projet Traitement passif des effluents miniers (2011-2017). Co-chercheur. Projet financé par le CRSNG.

RT7 Calugaru, IL (2015) « Essais de type batch de sorption de l'As, et du Sb par le biochar greffé de fer ». Projet Traitement passif des effluents miniers (2011-2017). Co-chercheur. Projet financé par le CRSNG.

RT8 Calugaru, IL (2016) « Essais de traitement de l'arsenic et du cuivre par le biochar ».

- RT9 Calugaru, IL (2017) « Essais en batch et en mini colonnes pour le traitement du Mn du DNC synthétique et pour le traitement du Mn du DMA et DNC réel, par la dolomite naturelle et par la dolomite mi-calcinée ». Projet Traitement passif des effluents miniers (2011-2017). Co-chercheur. Projet financé par le CRSNG.
- RT10 Calugaru, IL (2019) « Essais en batch pour le traitement du Se du DNC synthétique et réel, par oxydo-réduction avec Fe zérovalent et précipitation avec du  $\text{Na}_2\text{S}$  ».

## **CHAPITRE 2    REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE, ARTICLE 1 : METALS AND METALLOIDS TREATMENT IN CONTAMINATED NEUTRAL EFFLUENTS USING MODIFIED MATERIALS**

Cet article a été publié dans la revue *Journal of Environmental Management* en février 2018.

### **2.1 Abstract**

Circumneutral surface water and groundwater can contain hazardous concentrations of metals and metalloids that can threaten organisms in surrounding ecosystems. Extensive research has been conducted over the past two decades to prevent, limit, and treat water pollution. Among the currently available treatment options is the use of natural and residual materials, which is generally regarded as effective and inexpensive. The modification of such materials enhances the removal capacity of metals and metalloids, as well as the physical and chemical stability of the materials and resulting sludge (after treatment). This paper reviews several modified materials that have produced and evaluated in the past twenty years to treat various contaminants in water under specific conditions. Important factors on performance improvement following the modifications are emphasized. Sorption capacity and kinetics, and element removal mechanisms are also discussed. Element recovery, material regeneration, water reuse, evaluation of treatment efficiency for real effluents are also considered, as well as the applicability of these materials in both active and passive treatment systems. Modified natural and residual materials are a promising option for the treatment of metals and metalloids in circumneutral contaminated waters. However, further research is necessary to evaluate their field-scale performance and to properly assess treatment costs.

**Key words:** contaminated neutral effluents, low-cost reactive materials, modified materials, sorption.

### **2.2 Introduction**

The quality of water can be easily degraded by contaminants from anthropogenic activities (Sapsford, 2013; Nordstrom et al., 2015) and natural phenomena such as erosion, volcanic activity,

forest fires (Eiche et al., 2008; Bolton and Beckie, 2011). Among common contaminants, metals and metalloids may pose significant risks to living organisms and natural ecosystems because of their toxicity, persistence, and accumulation potential (Naser, 2013). Hydrogeochemical and microbiological processes may also contribute to water toxicity (Lindsay et al., 2009; Lindsay et al., 2015; Nordstrom et al., 2015).

Mine drainage is unique contaminated water, given its mechanism of generation, charge and flow, and environmental impacts, which may persist hundreds to thousands of years after mine closure (Sapsford, 2013; Kučerová et al., 2014; Frau et al., 2015). Mine drainage can be acidic (acid mine drainage; AMD), circumneutral (contaminated neutral drainage; CND), basic, dilute, mineralized, or saline (Nordstrom et al., 2015). CND has pH values mostly between 6 and 9, and contains elevated concentrations of metals and metalloids that are soluble at near-neutral pH (Nordstrom et al., 2015; Adnani et al., 2016; Rakotonimaro et al., 2017a). CND is increasingly being recognized as an environmental concern (Stantec, 2004; Bright and Sandys, 2015; Nordstrom et al., 2015). Physicochemical parameters of various circumneutral CND compared to average natural river water are presented in Table A.1 (annexe).

### **2.2.1 Metals and metalloids in contaminated circumneutral effluents**

The main contaminants in CND are metals (e.g., Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, U, Zn), metalloids (e.g., As, Sb, Se), and sulfates (Stantec, 2004; Plante, 2011; Bright and Sandys, 2015; Lindsay et al., 2015). Their concentrations are variable, from very high (g/L) to trace, and are influenced by mineralogy, geology, hydrology, and climatic conditions (e.g., temperature, rainfalls, snowmelt; Frau et al., 2015; Nordstrom et al., 2015; Bondu et al., 2016). The long-term quality of mining-influenced waters is primarily shaped by the local mineralogy, but climatic conditions could result in seasonal variations in the flux of contaminants (Frau et al., 2015). Moreover, not all contaminants follow the general pattern of decreasing concentrations over time (Frau et al., 2015; Genty et al., 2017).

Iron plays a key role in mine drainage quality (Genty et al., 2017; Rakotonimaro et al., 2016, 2017b). Its abiotic oxidation (from  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$ ) is enhanced at  $\text{pH} > 4$ , whereas biological oxidation dominates at low pH conditions. The subsequent hydrolysis and precipitation of  $\text{Fe}^{3+}$  oxides and hydroxides reinforces acidic conditions. Ferric oxy-hydroxides have the potential to decrease water toxicity by adsorption or co-precipitation of some contaminants (Heikkinen and Räsänen, 2008).

However, lack of neutralization downstream can lead to a pH decrease and desorption of other contaminants (e.g., Pb at pH 5; Frau et al., 2015).

The Al in CND is generally precipitated in the form of Al hydroxides at pH 5 to 9. Both Fe and Al oxides-hydroxides are effective at immobilizing heavy metals, but their colloidal forms can transport contaminants in mining-impacted waterbodies (Heikkinen and Räsänen, 2008).

Despite its toxicity at low concentrations, Mn is not regulated in mine drainage in many countries (Heikkinen and Räsänen, 2008), including Canada (Ministry of Justice, 2015). This ubiquitous contaminant is reported both in circumneutral coal mine waters as well as in circumneutral metal mine waters (Frau et al., 2015). Mn is considered difficult to treat, mainly due to the high solubility of MnS, inhibition of Mn precipitation for a ratio Fe/Mn > 4, reductive dissolution of Mn oxides by organic matter, sulfides, and Fe (II), as well as the high pH (> 8) required for precipitation of its oxides (Robinson-Lora and Brennan, 2011; Song et al., 2012).

Antimony (Sb) and arsenic (As) are frequently associated with gold mining. Moreover, Hg amalgamation in artisanal- and small-scale gold mining (ASGM) is a significant source of Hg, an extremely toxic pollutant to terrestrial and aquatic systems (Cortes-Maramba et al., 2006; Li et al., 2009). Some mesothermal mineral deposits might also hold sufficient Sb to guarantee beneficial extraction, with gold as a byproduct. However, mining represents the most significant source of environment contamination by Sb. Noteworthy, mining (coal, gold, silver, and phosphate) is also one of the most important sources of Se in the environment.

Groundwater may also contain critical levels of pollutants of concern, such as As (Chowdhury et al., 2000; Bondu et al., 2016). Concentrations of 0.6 to 2.2 mg/L were recorded in groundwater as a result of the release of As weakly bound, or mobilized by the reduction of Fe oxides in sediments (Chowdhury et al., 2000; Eiche et al., 2008; Bolton and Beckie, 2011).

Several human activities can generate contaminated circumneutral waters (Table A.2, annexe). Neutral effluents (pH 6.78 to 7.68) contaminated by Cr (up to 24.8 mg/L; from chrome plating) and Cu (up to 6.5 mg/L; from bronze plating) were also reported (Mazumder et al., 2011). In China alone, from 1990 to 2009, the total amount of Cr discharged into waters from anthropogenic sources was around 13,400 tons; metallurgy contributed 68% of the total Cr release, whereas the leather industry contributed 20% (Cheng et al., 2014).

## 2.2.2 Treatment particularities and challenges

Metal-polluted circumneutral waters often contain mixes of contaminants, while optimal treatment conditions are contaminant-specific. Water pH and Eh (redox potential) are important parameters as they influence elemental speciation and solubility, and thus treatment options. Other significant issues are the potential recovery and reuse of metals (Rakotonimaro et al., 2017a), sorbent materials, and water. Finally, site-specific, regulatory, economic, environmental, and social factors represent additional constraints for the selection of a remediation system.

Circumneutral waters have a pH between 6 and 8 (Vadapalli et al., 2010). In the case of CND, high concentrations of Ca, Mg, K, and  $\text{SO}_4^{2-}$ , and concentrations of heavy metals above regulatory criteria, are also expected, largely due to the interactions between mine waters and surrounding bedrock (Lindsay et al., 2009; Nordstrom et al., 2015). Under oxic conditions, both Fe and Al precipitate at circumneutral pH; however, the precipitation of other metals requires higher pH (i.e.,  $\geq 8.5$  and  $\geq 9.5$ , for Ni and Zn, respectively). Frequent neutralizers employed by industry are calcite, dolomite, and sodium carbonate, which can raise the pH to about 8. Magnesia and milk of magnesia, caustic soda, caustic potash, and quicklime or hydrated lime can raise the pH to 12. Nevertheless, As, Mo, Sb, or Se in their oxyanionic forms are less soluble at pH values of 4 to 6 and more soluble outside these values (Stantec, 2004; Lindsay et al., 2015).

Contaminated waters are often rich in metals and might justify an investment in recovery technologies. Remediation systems that allow metal recovery and reuse might be preferable to those that require disposal of mixed-metal sludge resulting from treatment (Johnson, 2014; Rakotonimaro et al., 2017a). Some metals (e.g., Cd, Co, Cu, Ni, Zn) are currently recovered as sellable sulfides (commercial systems: Thiopaque<sup>®</sup>, Biosulphide<sup>®</sup>, Chemsulphide<sup>®</sup>), while Fe is recovered as schwertmannite (pigment; Nodwell and Kratochvil, 2012; Johnson, 2014). Electrochemical technologies also allow metal recovery from single and mixed solutions. The first recorded example of metal recovery – Cu recovery from cupriferous mine waters – dates back to the mid-17<sup>th</sup> century (Chen, 2004). Zeolites (natural aluminosilicate minerals) are also used to pre-concentrate metals from diluted solution, by ion exchange.

Water is also a limited but reusable resource. Several processes focus on wastewater recovery and reuse (Mazumder et al., 2011). A study carried out in Mexico at Met-Mex Peñoles, the world's fourth-largest metallurgical complex, allowed recovery of Zn, Se, As, Cd, and Pb by chemical

precipitation (as sulfides and hydroxides); after nanofiltration, the water was reused in the same plant (González-Muñoz et al., 2006).

Site-specific (e.g., topography, temperature), regulatory, economic, environmental, and social factors might limit options for the treatment of effluents. Studies to identify the best available technologies economically achievable (BATEA) are systematically performed to effectively achieve regulatory conformity of treated industrial effluents released into the environment (MEND, 2014; USEPA, 2014).

As the global commitment to sustainable development has increased (Adams, 2006; Griggs et al., 2013), in addition to technical-economic evaluation, new tools such as life-cycle assessment (LCA) are employed to evaluate the performance of water treatment technologies. LCA encompasses a wider range of criteria, such as extraction and processing of materials, transport, construction, labor, and energy, and environmental impacts (release of greenhouse gases, damage to humans and ecosystems, damage to resources) (Hengen et al., 2014). Consequently, the concept of sustainable remediation, which has been actively considered since 2006, guides the industry towards treatment technologies that aim to reduce the environmental footprint of water treatment processes by considering, among other factors, the utilization of waste materials in water remediation technologies (Favara and Gamlin, 2017).

### **2.2.3 Objective of the critical review**

Various studies and reviews on sorbents prepared from organic materials (microorganisms, biomass), crustacean shells, minerals (dolomite, sand), and industrial wastes are available in the literature. Generally, the goal of raw material modification is to achieve one or more of the following: (1) enhancement of metal removal capacity, (2) increase in raw material and sludge stability, (3) metal recovery and sorbent reuse. Performances of new sorbents in wastewater treatment are compared to classical methods in terms of cost (capital, operational, and maintenance), sludge volume and management options, consumption of energy and materials, flow rates, and need for pre- or post-treatment. Simplicity, selectivity, metal recovery, regeneration, influencing factors (e.g., pH, temperature), hydraulic retention time, space, monitoring, and initial and final contaminant concentrations are also considered.

The objective of the present study is to critically review the current knowledge on modified materials – specifically, their advantages, limitations, and drawbacks – and to comparatively discuss their performances relative to raw materials and well-known commercial products. Water reuse, adaptability to variations in flow and charge, along with metal removal mechanisms that influence sludge stability are also discussed.

## **2.3 Utilization of modified materials for the treatment of metals in contaminated effluents**

Natural mitigation of metals and metalloids occurs through precipitation and adsorption (Parviainen et al., 2012; Lindsay et al., 2015) or by mixing (dilution) with natural waters (Wilson et al., 2004; Lee et al., 2005). Remedial technologies aim to confine the contaminant(s) in the waste (Hwang and Neculita, 2013; Chen et al., 2016) or to treat contaminated effluents. Treatment methods include the following processes: chemical precipitation, coagulation-flocculation, flotation, filtration, solvent extraction, electrochemical treatment, ion exchange, complexation, evaporation, distillation, crystallization, oxidation, reduction, phytoremediation, and adsorption (O’Connell et al., 2008; Sandy and DiSante, 2010).

The modification of readily available materials enables the reutilization and stabilization of residues (Vadapalli et al., 2010), decreases manufacturing and transportation costs (Hengen et al., 2014), offers flexibility in terms of treated pollutants (and to flow and charge variations), and allows metal recovery and sorbent regeneration (O’Connell et al., 2008). The following subsections discuss several promising minerals and organics materials that are easily modified for application in wastewater treatment.

### **2.3.1 Dolomite**

Dolomite is a common and abundant mineral, formed either as a primary precipitate by means of diagenetic replacement or as a hydrothermal metamorphic phase (Pehlivan et al., 2009). The general chemical formula of the dolomite group is  $AB(CO_3)_2$ , where A can be Ca, Ba, or Sr; and B can be Fe, Mg, Zn, or Mn (Walker et al., 2005; Salameh et al., 2015). The representative mineral,  $CaMg(CO_3)_2$ , is used in contaminated sites rehabilitation, production of fertilizers, adsorption of contaminants, acid neutralization, and soil conditioning (Kocaoba, 2007).



As a neutralizing agent, dolomite performance is limited relative to calcite and soda ash, or reactive hydroxides and oxides of Na, Mg, and Ca. However, thermal decomposition in two steps, shown by equations 2.1 and 2.2, can be conducted on  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ :



If the decomposition process is stopped after the first step ( $\approx 800^\circ\text{C}$ ), the solid rigid products, consisting of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and periclase ( $\text{MgO}$ ), show a significant increase in specific surface and pore volume (Walker et al., 2005; Salameh et al., 2015). Several studies (Table 2.1) highlight the enhanced treatment capacity of this half-charred dolomite material for As (III) and As (V) (Salameh et al., 2010; Salameh et al., 2015), Co (II) (Ghaemi et al., 2013; Ivanets et al., 2014), Cr (VI) (Stefaniak et al., 2000), Ni (II), and Zn (II) (Calugaru et al., 2016). Walker et al. (2005) found the products to be more efficient than granular activated carbon for the removal of several metals (Ag, As, B, Ba, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, and V) in a shipyard wastewater.

The second step of thermal decomposition of dolomite ( $\approx 900^\circ\text{C}$ ) adds CaO to the MgO generated in the first step, and the resulting product is even more alkaline (paste pH  $\approx 12.9$ ) relative to the one obtained after the first charring step (paste pH  $\approx 11.4$ ; Ivanets et al., 2014). Moreover, thermal activation of dolomite also seems promising for the preparation of granular filters with demanganesation properties, as an eightfold increase in the sorption capacity of Mn (II) was also demonstrated (Table 2.1, Mamchenko et al., 2008).

### 2.3.2 Ash

Ash represents a widespread, readily available residue, originated from the combustion of coal (in thermal power plants), biomass (wood, crops, lumber and food industry residues), and waste (in incinerators). Its composition is mostly inorganic (e.g.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), but some combustible organic and oxidizable residues may be present if combustion is incomplete (Vadapalli et al., 2010; Shah et al., 2013; Calugaru et al., 2017a). Ash has diverse uses, including water treatment, agriculture, stabilization of wastes, recovery of various metals and compounds.

The effective treatment of mine drainage using wood and coal ash is well documented (Genty et al., 2012; Vadapalli et al., 2012; Heviánková et al., 2014).

Tableau 2.1: Adsorption capacity improvement by modification of several natural and residual materials

Raw material	Metal / Metalloid	Adsorption capacity raw material (mg/g)	Modification	Adsorption capacity modified material (mg/g)	Observations	Reference
Dolomite	As (III)	n/a	charring 8h at 700°C	1.85	synthetic effluent 2 mg/L, pH=5 solid: liquid (g/ml) ratio 0.1:100 (raw dol.)	Salameh et al., 2010 Salameh et al., 2015
	As (V)	0.65		2.16	synthetic effluent 0.05-2 mg/L, pH=7.2 solid: liquid (g/ml) ratio 0.1:100 (charred dol.)	
Dolomite	Co (II)	2.84	charring at 700°C charring at 800°C charring at 900°C	8 160 520	synthetic effluent 10 mg/L, pH=5.5 solid: liquid (g/ml) ratio 0.1:100 (raw dol.) synthetic effluent 0.0002-2.5 g/L, pH=6 solid: liquid (g/ml) ratio 0.4:100 (charred dol.)	Ghaemi et al., 2013 Ivanets et al., 2014
Dolomite	Mn (II)	0.23	charring 1h at 600°C followed by successive treatment with Mn <sup>2+</sup> and NaMnO <sub>4</sub> solutions	1.79	synthetic effluent 19.4 mg/L solid: liquid (g/ml) ratio 1:100 final pH 7.2-7.3 and 7.7-8.1 for treated effluent, by raw and modified dolomite	Mamchenko et al., 2008
Dolomite	Ni (II)	2.0	charring 1h at 750°C	4.7	synthetic CND, pH=6 solid: liquid (g/ml) ratio 0.75:100 final pH 7.1-7.4 and 7.2-7.7 for treated effluent, by raw and modified dolomite	Calugaru et al., 2016
	Zn (II)	1.7		12.2		
Bagasse fly ash	Cu (II)	41.1	hydrothermal treatment 72h at 100°C, ratio solide : solution NaOH 3 M 1:10	73.8-93.7	sorption capacity of modified material in column testing: 43 Cu and 49 mg/g Ni at breakthrough	Shah et al., 2013
	Ni (II)	36.7		72.3-91.2		
Coal fly ash	Cu (II)	0.06	hydrothermal treatment 6h at 150°C, NaOH 5M	9.98	synthetic effluent 100 mg/L solid: liquid (g/ml) ratio 1:100	Nascimento et al., 2009
	Mn (II)	0.34		8.56		
Coal fly ash	Cu (II)	0.56	NaOH fusion 1h at 600°C followed by hydrothermal treatment 20h at 105°C	4.42	synthetic effluent, pH=2 solid: liquid (g/ml) ratio 0.2:100 6h, 27°C	Mishra and Tiwari, 2006
	Co (II)	0.51		4.06		
Wood ash	Ni (II)	33-37	NaOH fusion 2h at 600°C followed by hydrothermal treatment at 95°C	107-123	synthetic CND, pH=6 solid: liquid (g/ml) ratio 0.25:100 final pH 6.8-8.7 and 11.9-11.5 for treated effluent, by raw and modified wood ash	Calugaru et al., 2017a
	Zn (II)	77.5		158-294		
Municipal solide waste biochar	As (V)	0.003	Impregnation with solution FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, ratio solide: Fe <sup>3+</sup> (g/g) 1.000: 0.114, 2h	>0.38	Biochar: 55% removal from initial 90 µg/L, solid: liquid (g/ml) ratio 16:1000 Modified biochar: >95% removal from initial 800 µg/L, solid: liquid (g/ml) ratio 0.2:100	Agrafioti et al., 2014

Tableau 2.1: Adsorption capacity improvement by modification of several natural and residual materials (continued)

Raw material	Metal / Metalloid	Adsorption capacity raw material (mg/g)	Modification	Adsorption capacity modified material (mg/g)	Observations	Reference
Municipal solide waste biochar	Cr (VI)	0.005	Impregnation with solution $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ratio solide: $\text{Fe}^{3+}$ (g/g) 1.000: 0.114, 2h	0.75	Biochar: 44% removal from initial 190 $\mu\text{g/L}$ , solid: liquid (g/ml) ratio 1.6:100 Modified biochar: 89% removal from initial 850 $\mu\text{g/L}$ , solid: liquid (g/ml) ratio 0.1:100	Agrafioti et al., 2014
Recycled tire	As (III)	6.2	Charring 0,5h at 350°C under $\text{N}_2$	31.2	synthetic effluent 0-10 mg/L, pH=4-8.5 solid: liquid (g/ml) ratio 0.01:100 1h, 25°C	Mouzourakis et al., 2017
Rice husk biochar	As (V)	0.003	Impregnation with solution $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ratio solide: $\text{Fe}^{3+}$ (g/g) 1.000: 0.114, 2h	>0.76	Biochar: 25% removal from initial 90 $\mu\text{g/L}$ , solid: liquid (g/ml) ratio 8:1000 Modified biochar: >95% removal from initial 800 $\mu\text{g/L}$ , solid: liquid (g/ml) ratio 0.1:100	Agrafioti et al., 2014
Peanut hull biochar	Pb (II)	0.88	Contact with $\text{H}_2\text{O}_2$ solution 10%, ratio solide : solution (g/ml) 3:20, 2h at 22°C	22.82	synthetic effluent 50 mg/L solid: liquid (g/ml) ratio 0.2:100 24h biochar / 12h modified biochar	Xue et al., 2012
Switchgrass biochar	Cd (II)	1.5	Contact with KOH solution 2N, ratio solide : solution (g/ml) 2:500, 1h	34	synthetic effluent 40 mg/L, pH=5 solid: liquid (g/ml) ratio 0.2:100 24h	Regmi et al., 2012
	Cu (II)	4.0		31		
Sawdust ( <i>Picea abies</i> mixed with <i>Fagus sylvatica</i> )	Cu (II)	2.0	Contact with acrylic acid solution 8% in hexane, ratio solide : solution (g/ml) 15:250, 2h at 69°C	104	synthetic effluent 1000 mg/L pH=4.9; 5.7; 5.9 for Cu; Cd; Zn flow rate 1ml/min, 24h	Geay et al., 2000
	Cd (II)	4.9		168		
	Ni (II)	2.7		97.3		
Juniper	Cd (II)	3.65	Contact with $\text{Na}_2\text{SO}_3$ solution 8.4%, ratio solide : solution (g/ml) 20:300, pH 3, 24h at 70°C	9.27	synthetic effluent 20 mg/L, pH=5 solid: liquid (g/ml) ratio 0.04-2.0:100 24h, 25°C	Shin and Rowell, 2005
Activated carbon	As (III)	0.73	Fe (III)-oxide impregnation	4.67	synthetic effluent 1 mg/L, pH 7 solid: liquid (g/ml) ratio 0.02:100 48h, 20-23°C	Reed et al., 2000
	As (V)	0.09		4.50		
Activated carbon	As (III) / (V)	0.004	Contact with $\text{FeCl}_3$ solution 0.05M, ratio solide : solution (g/ml) 5:150, 2h and 6h at 100°C	0.028	groundwater (Chihuahua, Mexico), 0.311 mg/L, pH 8 solid: liquid (g/ml) ratio 0.8:100 2h, 25°C	Fierro et al., 2009

Tableau 2.1: Adsorption capacity improvement by modification of several natural and residual materials (continued)

Raw material	Metal / Metalloid	Adsorption capacity raw material (mg/g)	Modification	Adsorption capacity modified material (mg/g)	Observations	Reference
Fungal biomass	As (V)	24.5	Contact with hexadecyl-trimethylamonium bromide solution 10% w/v, ratio solide : solution (g/ml) 10:30, 24h 25°C	57.8	synthetic effluent 1 to 300 mg/L, pH 3 solid: liquid (g/ml) ratio 0.1:100 20°C	Loukidou et al., 2003
Oyster shells	Cd (II)	29.5	Charring 2h at 750°C	344	synthetic effluent 0.3 to 9000 mg/L Cd solid: liquid (g/ml) ratio 0.4:100 24h, 25°C, final pH 10-12	Alidoust et al., 2015
			Charring 2h at 800°C	833		
			Charring 2h at 900°C	1666		
Bivalve mollusk shells	Cu (II)	39	Contact with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution 1M, 1h	139	Bivalve mollusk shells: 97% removal from initial 400 mg/L, solid: liquid (g/ml) ratio 1:100 Acid treated bivalve mollusk shells: >99% removal from initial 1400 mg/L, solid: liquid (g/ml) ratio 1:100	Liu et al., 2009

n/a = not available

However, the use of ash to treat mine effluents might lead to contaminant leaching (e.g. As, Mn, Zn), whereas its prior modification limits contamination and enhances metal removal (Vadapalli et al., 2012; Calugaru et al., 2017a, 2018).

Thermally activated sewage sludge ash (3 h at 700 °C) was found to be efficient in Cu (II) removal (Table 2.2, Pan et al., 2003). Moreover, coal, bagasse, and waste incineration fly ash were recycled in zeolite fabrication (Miyake et al., 2002; Shah et al., 2011; Belviso et al., 2014). Conversion of bagasse fly ash into zeolite was reported to double its performance in Cu (II) and Ni (II) adsorption, whereas the conversion of coal fly ash increased the adsorption of Co (II), Cu (II), and Mn (II) up to 8, 160, and 25 times, respectively (Table 2.1).

Fly ash zeolites have cation exchange capacities (CEC) comparable to natural zeolites, commercial zeolites, and ion exchange resins (Querol et al., 2002; Hui et al., 2005; Qiu and Zheng, 2009). However, some authors found that sorption capacities of fly ash zeolites were superior to those of natural zeolites (Qiu and Zheng, 2009); e.g., 10 times higher for Cd, Cr, Cu Ni, and Zn in the case of fly ash zeolite NaP1 vs. clinoptilolite (Álvarez-Ayuso et al., 2003). The rinsing of the spent zeolite with dilute electrolyte solutions (NaCl, NaNO<sub>3</sub>) allows for metal recovery and sorbent regeneration (Querol et al., 2002; Wang et al., 2009).

An X-type zeolite was synthesized from coal fly ash at a cost estimated about 20% of that of 13X commercial zeolite (Ojha et al., 2004). The cost of bagasse fly ash zeolite was estimated at US\$150 to 180/ton (Shah et al., 2013), including the neutralization of process wastewater, energy, and labor. This is lower than the cost of commercial activated carbon used for wastewater treatment in India (US\$600–2000/ton). Moreover, the pure water used in the process of zeolite synthesis was replaced by CND (pH 6.5) and by AMD (pH 2.5, 4694 mg/L Fe, 42862 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) to obtain Na-P1 and X zeolites, and hydroxysodalite, respectively (Musyoka et al., 2013). Seawater and industrial brine wastes were also successfully used for zeolite synthesis from coal fly ash (Belviso et al., 2010; Musyoka et al., 2011). Finally, solid residues from AMD active treatment with coal fly ash were converted into zeolite P, which proved efficient in the treatment of a CND (pH 6.2) containing Al, Fe, Mn, Zn, Co, and Ni (Vadapalli et al., 2010).

Waste paper sludge was also calcined (6 h at 500–900 °C) to convert inorganic compounds with low metal uptake capacities into effective activated adsorbents.

Tableau 2.2: Adsorption capacities and treatment efficiency for metals and metalloids of several modified materials

Material	Metal / Metalloid	Adsorption capacity (mg/g)	Efficiency, Conditions	pH <sub>initial</sub>	Reference
Thermally activated dolomite	As (III)	1.85	100%, C <sub>0</sub> = 0.5 mg/L, adsorbent dose 1g/L, 5jours, 20°C	2-11	Salameh et al., 2015
Sewage sludge biochar	As (III)	6.04	C <sub>0</sub> = 0.1 to 30 mg/L, adsorbent dose 2g/ L, 24h, 25°C	n/a	Zhang et al., 2015
Char-carbon	As (III)	5.04	C <sub>0</sub> = 193 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 72h	7.1/6.3*	Pattanayak et al., 2000
		32.9	C <sub>0</sub> = 992 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 72h	6.9/5*	
		76.3	C <sub>0</sub> = 709 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 72h	7.1/5.1*	
Oak wood biochar	As (III)	5.85	20%, C <sub>0</sub> = 0.01-0.10 mg/L, adsorbent dose 10g/L, 24h, 25°C	4	Mohan et al., 2007
Pine bark biochar	As (III)	12.2			
AMD sludge alginate beads	As (III)	18.2	>90%, C <sub>0</sub> = 10 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 25°C	2-10	Lee at al., 2015
Fe-loaded activated carbon	As (III)	38.8	C <sub>0</sub> = 20-22 mg/L, adsorbent dose 0.1-20g/L, 24h, 20°C	6	Chen et al., 2007
	As (III)	39.2		8	
Fe(III)-grafted <i>Staphylococcus xylosus</i>	As (III)	54.3	C <sub>0</sub> = 50 mg/L, adsorbent dose 1g/L, 30min	7	Aryal et al., 2010
Chitosan-coated activated alumina	As (III)	56.5	C <sub>0</sub> = 100-1000 mg/L, 24h, 25°C	4	Boddu et al., 2008
Char-carbon	As (V)	1.15	C <sub>0</sub> = 737 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 72h	7.5/7.2*	Pattanayak et al., 2000
		3.04	C <sub>0</sub> = 157 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 72h	7.5/7*	
		25.2	C <sub>0</sub> = 490 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 72h	7.5/6.9*	
Thermally activated dolomite	As (V)	2.2	>80%, C <sub>0</sub> = 0.5 mg/L, adsorbent dose 1g/L, 5jours, 20°C	2-11	Salameh et al., 2015
Iron modified peat	As (V)	≈15	98%, C <sub>0</sub> = 100 mg/L, adsorbent dose 12.5g/ L, 24h	n/a	Ansone et al., 2013
AMD sludge alginate beads	As (V)	21.8	>90%, C <sub>0</sub> = 10 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 25°C	2-10	Lee at al., 2015
Fe-loaded activated carbon	As (V)	51.3	C <sub>0</sub> = 20-22 mg/L, adsorbent dose 0.1-20g/L, 24h, 20°C	6	Chen et al., 2007
	As (V)	43.6		8	
Fe(III)-grafted <i>Staphylococcus xylosus</i>	As (V)	61.3	C <sub>0</sub> = 50 mg/L, adsorbent dose 2g/L, 150min	3	Aryal et al., 2010
Ferric activated charbon	As (V)	74.4	≥99.8%, C <sub>0</sub> = 0.5 mg/L, 0.5 L/h, HRT=12min	5	Zhang et al., 2007
Chitosan-coated activated alumina	As (V)	93.4	C <sub>0</sub> = 100-1000 mg/L, 24h, 25°C	4	Boddu et al., 2008

Tableau 2.2: Adsorption capacities and treatment efficiency for metals and metalloids of several modified materials (continued)

Material	Metal / Metalloid	Adsorption capacity (mg/g)	Efficiency, Conditions	pH <sub>initial</sub>	Reference
Activated concrete sludge	As (V)	175	≥99%, C <sub>0</sub> = 10 mg/L, adsorbent dose 5g/L, 24h	11.8*	Sasaki et al., 2014
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -loaded activated carbon	As (V)	204	adsorbent dose 0.2g/L, 24h, 30°C	8	Liu et al., 2010
Coal fly ash zeolite X	Cd (II)	156	95.7%, C <sub>0</sub> = 1124 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h	6.6*	Izidoro et al., 2013
Modified sawdust (by grafting polyacrylic acid)	Cd (II)	168	C <sub>0</sub> = 1000 mg/L, adsorbent dose 1g/L, 60 ml/h, 24h	5.7	Geay et al., 2000
Coal fly ash zeolite A	Cd (II)	185	100%, C <sub>0</sub> = 1124 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h	6.6*	Izidoro et al., 2013
Coal fly ash zeolite 13X	Co (II)	110	>60%, C <sub>0</sub> = 58.9 mg/L, adsorbent dose 2g/L, 6h, 27°C	3.5	Mishra and Tiwari, 2006
Thermally activated dolomite	Co (II)	160	≥97%, C <sub>0</sub> = 10 mg/L, 1.57 L/h, 15-20 min	≈6	Ivanets et al., 2014
Coal fly ash zeolite 4A	Cr (III)	41.6	≈100%, C <sub>0</sub> = 50 mg/L, adsorbent dose 1g/ L, 4h, 25°C	3	Hui et al., 2005
Modified wood sawdust (amidoxime functionalized)	Cr (III)	136	C <sub>0</sub> = 2.6 g/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h, 16-20°C	6	Saliba et al., 2005
Sugar beet tailing biochar	Cr (VI)	123	78%, C <sub>0</sub> = 80 mg/L, adsorbent dose 8g/ L, 24h, 22°C	2	Dong et al., 2011
Modified pine bark (acid hydrolysis)	Cr (VI)	227	45.9%, C <sub>0</sub> = 990 mg/L, adsorbent dose 2g/ L, 24h	3.8	Gaballah and Kilbertus, 1998
Chitosan	Cr (VI)	230	90%, C <sub>0</sub> = 400 mg/L, adsorbent dose 1.6g/ L, 3h, 25°C	4	Dima et al., 2015
Sewage sludge ash	Cu (II)	3.2-4.1	>98%, C <sub>0</sub> = 50 mg/L, adsorbent dose 30g/ L, 24h, 30°C	4	Pan et al., 2003
Modified sugarcane bagasse	Cu (II)	76	C <sub>0</sub> = 10-520 mg/L, adsorbent dose 4g/L, 24h, 30°C	5.5	Orlando et al., 2002
Cow manure biochar	Cu (II)	88.5	87%, C <sub>0</sub> = 190 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 6h, 20°C	5	Kolodynska et al., 2012
Bagasse fly ash zeolite	Cu (II)	93.7	C <sub>0</sub> = 100 to 500 mg/L, adsorbent dose 2g/ L, 6h, 20°C	5	Shah et al., 2013
Coal fly ash zeolite 13X	Cu (II)	148	≈100%, C <sub>0</sub> = 63.5 mg/L, adsorbent dose 2g/L, 6h, 27°C	3.5	Mishra and Tiwari, 2006
Modified wood sawdust (amidoxime functionalized)	Cu (II)	246	C <sub>0</sub> = 3.18 g/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h, 16-20°C	6	Saliba et al., 2005
Commercial Fe-impregnated activated carbon	Hg (II)	4.57	90%, C <sub>0</sub> = 1 mg/L, adsorbent dose 0.2g/L, 48h, 20-23°C	7	Reed et al., 2000

Tableau 2.2: Adsorption capacities and treatment efficiency for metals and metalloids of several modified materials (continued)

Material	Metal / Metalloid	Adsorption capacity (mg/g)	Efficiency, Conditions	pH <sub>initial</sub>	Reference
Modified pine bark (acid hydrolysis)	Hg (II)	49.5	51.8%, C <sub>0</sub> = 955 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h	6.5	Gaballah and Kilbertus, 1998
Modified sugarcane bagasse	Hg (II)	280	95%, C <sub>0</sub> = 10 mg/L, adsorbent dose 10g/L, 24h, 30°C	6	Orlando et al., 2002
Grafted acrylamide on cotton cellulose	Hg (II)	712	>57.5%, C <sub>0</sub> = 16.05 g/L, adsorbent dose 13g/L, 2h	6.2	Biçak et al., 1999
Coal fly ash zeolite	Mn(II)	0.1	>99.6%, C <sub>0</sub> = 10 mg/L, adsorbent dose 100g/L, 5min	n/a	Belviso et al., 2014
Coal fly ash zeolite	Mn(II)	60.4	85.6%, C <sub>0</sub> = 100 mg/L, adsorbent dose 10g/L, 2h, 25°C	4-5	Nascimento et al., 2009
Bagasse fly ash zeolite	Ni(II)	91.2	C <sub>0</sub> = 100 to 500 mg/L, adsorbent dose 2g/ L, 6h, 20°C	6	Shah et al., 2013
Coal fly ash zeolite 13X	Ni(II)	92	>60%, C <sub>0</sub> = 58.7 mg/L, adsorbent dose 2g/L, 6h, 27°C	3.5	Mishra and Tiwari, 2006
Modified wood sawdust	Ni(II)	188	C <sub>0</sub> = 2.93 g/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h, 16-20°C	6	Saliba et al., 2005
Thermally activated paper sludge ash	Ni(II)	266	≈100% , C <sub>0</sub> = 587 mg/L, adsorbent dose 2g/L, 24h, 25°C	>8.5	Jha et al., 2006
Commercial Fe-impregnated activated carbon	Pb (II)	4.35	90%, C <sub>0</sub> = 1 mg/L, adsorbent dose 0.2g/L, 48h, 20-23°C	7	Reed et al., 2000
Modified pine bark (acid hydrolysis)	Pb (II)	89.7	90%, C <sub>0</sub> = 990 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h	5.15	Gaballah and Kilbertus, 1998
Pig manure biochar	Pb (II)	231	94%, C <sub>0</sub> = 190 mg/L, adsorbent dose 10g/ 1L, 6h, 20°C	6	Kolodynska et al., 2012
Coal fly ash cancrinite-type zeolite	Pb (II)	524	C <sub>0</sub> = 104-829 mg/L, adsorbent dose 0.5g/ 1L, 72h, 25°C	6	Qiu and Zheng, 2009
CFA Zeolite Na-X	Pb (II)	549	C <sub>0</sub> = 100-2000 mg/L, adsorbent dose 2g/ 1L, 24h, 25°C	7.4-10.4*	Jha et al., 2008
Zr(IV)-loaded orange waste	Sb (III)	114	≈100%, C <sub>0</sub> = 15 mg/L, adsorbent dose 1.67kg/ 1L, 24h, 30°C	2-10	Biswas et al., 2009
Fe(III)-loaded orange waste	Sb (III)	136		2-6	
Zr(IV)-loaded orange waste	Sb (V)	145		2-6	
Fe(III)-loaded orange waste	Sb (V)	145	≈95%, adsorbent dose 1.67kg/ 1L, 24h, 30°C	2-2.5	Biswas et al., 2009
Aluminum oxide coated sand	Se (IV)	0.99-0.76	C <sub>0</sub> = 0-158 mg/L, adsorbent dose 100g/ L, 3h	6.3-8.5	Kuan et al., 1998
Iron-coated activated carbon	Se (IV)	2.5	≥90%, C <sub>0</sub> = 2 mg/L, adsorbent dose 3g/ L, 24h, 25°C	2-8	Zhang et al., 2008



Tableau 2.2: Adsorption capacities and treatment efficiency for metals and metalloids of several modified materials (continued)

Material	Metal / Metalloid	Adsorption capacity (mg/g)	Efficiency, Conditions	pH <sub>initial</sub>	Reference
Modified peanut shell (sulfuric acid treatment)	Se (IV)	32.3	58.2%, C <sub>0</sub> = 25 mg/L, adsorbent dose 2g/ 1L, 260h, 25°C	1.5	El-Shafey, 2007
Aluminum oxide coated sand	Se (VI)	0.90-0.44	C <sub>0</sub> = 0-158 mg/L, adsorbent dose 100g/ L, 3h	5.7-7.6	Kuan et al., 1998
Modified pine bark (acid hydrolysis)	Zn (II)	43.5	41.6%, C <sub>0</sub> = 1045 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h	6.10	Gaballah and Kilbertus, 1998
Pig manure biochar	Zn (II)	79.6	n.d.	5	Kolodynska et al., 2012
Coal fly ash zeolite X	Zn (II)	205	99.1%, C <sub>0</sub> = 980.7 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h	6.8*	Izidoro et al., 2013
Coal fly ash zeolite A	Zn (II)	220	100%, C <sub>0</sub> = 953.8 mg/L, adsorbent dose 10g/ L, 24h	6.8*	Izidoro et al., 2013

\*The pH at equilibrium

n/a = not available

The dry-milled sample calcined at 600 °C showed the highest Ni (II) uptake (266 mg/g) due to the formation of amorphous  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  compounds (Table 2.2; Jha et al., 2006). Wood ash was also modified by alkaline fusion followed by hydrothermal synthesis and evaluated for the treatment of Ni and Zn in synthetic and real CND. Within synthetic CND testing, wood ash modification tripled the sorption capacity (Table 2.1) and suppressed the leaching of Zn (Calugaru et al., 2017a).

### 2.3.3 Biochar

Biochar, a solid byproduct of biorefineries (Mohan et al., 2007; Regmi et al., 2012), is another emerging low-cost carbon-based material that is obtainable from diverse residues (Xue et al., 2012; Xu et al., 2013; Mohan et al., 2014). Biochar's chemical composition is determined by the raw starting material and its production conditions (e.g., temperature range, heating rate, pressure, residence time). Numerous raw materials (e.g., crop residues, food and wood industries residues, manure, municipal waste) can be used to generate biochar through various thermal conversion methods (e.g., slow pyrolysis or carbonization, fast pyrolysis, gasification, hydrothermal liquefaction/carbonization) (Mohan et al., 2014; Zhang et al., 2015).

Biochar's high porosity and surface area, as well as its negative surface charge, makes it an appropriate candidate for the remediation of contaminated soils and the treatment of wastewaters (Beesley et al., 2011; Prasad et al., 2017). However, biochar's affinity towards a given pollutant is related to its chemical composition (Inyang et al., 2012; Mohan et al., 2014). For instance, biochar originating from sewage sludge exhibits high sorption capacity for metal oxyanions due to the presence of Fe (Agrafioti et al., 2014). The metal removal capacity of biochar originating from digested dairy wastes was attributed to  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ , that of digested whole sugar biochar to  $\text{CaCO}_3$  (Inyang et al., 2012), and that of the organic fraction of municipal solid wastes to the high Ca content (Mohan et al., 2014). By contrast, biochar originating from rice husks (81%  $\text{SiO}_2$ ) has moderate adsorption capacity (Agrafioti et al., 2014).

As previously reviewed, buffalo weed biochar exhibited the highest removal capacity for Pb (333 mg/g), whereas sugar beet tailings biochar was effective for Cr (123 mg/g) removal, pig manure biochar for Zn (79 mg/g) removal, and cow manure biochar for Cd (118 mg/g) and Cu (88 mg/g) removal (Mohan et al., 2014). Dairy manure biochar exhibited high sorption capacities (in mono-

metal solutions) for Pb (163 mg/g), Cu (35 mg/g), Zn (32 mg/g), and Cd (55 mg/g), whereas its removal efficiency dropped in multi-metal solutions (Xu et al., 2013).

Oak bark biochar, a byproduct of bio-oil fabrication, was almost as effective as commercially available granular activated carbon (Calgon F-400) for Pb (II) and Cd (II) adsorption. However, As (III) sorption capacity of all tested biochar (values from 1.2 to 12 mg/g; Table 2.2) was found superior to commercial activated carbon (0.2 mg/g) (Mohan et al., 2007).

Biochar is also modified to enhance its adsorption capacity. For peanut hull biochar, oxidation with hydrogen peroxide increased the sorption capacity of Pb by 25 times (Table 1), up to 22.8 mg/g, which is comparable to the sorption capacity of activated carbon (Xue et al., 2012). Fe (III) impregnation of rice husk biochar enhanced its removal capacity for As (V) by more than 250 times, whereas biochar from the organic fraction of municipal solid wastes increased Cr (VI) removal capacity by 150 times (Table 2.1). Alkali activation of switchgrass biochar led to 7- and 22-fold increases in Cu and Cd sorption capacity (Table 2.1), respectively, or 17- and 22-fold increases with respect to commercially available, powdered activated carbon (i.e., Calgon Carbon WPH; Regmi et al., 2012).

Studies on biochar production cost are not readily available. An economic analysis led by Fischer-Tropsch on the liquid fuel produced from crop residues indicated that the sale of pyrolysis char byproducts at US\$500/ton reduced biodiesel prices by US\$0.35/gal (Mohan et al., 2014). Pyrolysis could also be potentially promising for sludge management relative to landfilling, incineration, and direct agricultural use, as sludge volume is reduced, pathogens are eliminated, and bio-fuels and bio-oils are produced in addition to biochar (Lu et al., 2012).

### **2.3.4 Lignocellulosic and cellulosic biomass**

Cellulose is the most abundant renewable biopolymer in nature as  $10^{11}$  to  $10^{12}$  tons of cellulose are synthesized annually by photosynthesis (O'Connell et al., 2008; Hokkanen et al., 2016). The chemical structure of cellulose consists of  $\beta$ -D-glucopyranose units covalently linked through the –OH functions of C<sub>1</sub> and C<sub>4</sub> carbon atoms. The resulting cellulose polymer chain is flexible and degradable, with a large number of –OH groups, which determine its reactivity (O'Connell et al., 2008). Raw cellulose has a limited metal adsorption capacity and variable physicochemical and mechanical stabilities. In contrast, chemically modified cellulosic sorbents have improved

stabilities, show better performance in heavy metal removal, and could be employed as less expensive adsorbents (O'Connell et al., 2008; Hokkanen et al., 2016). The adsorption capacities of modified cellulose for heavy metals are comparable to those of ion exchange resins, whereas many of the adsorbents can be regenerated, thus allowing for metal recovery (Biçak et al., 1999; Geay et al., 2000; O'Connell et al., 2008).

The following chemical reactions enable metal-binding functions on the cellulose backbone to enhance its adsorption capacity of heavy metals: esterification with succinic anhydride (169 mg/g Cd) or citric acid (83 mg/g Pb and 24 mg/g Cu), etherification with acrylonitrile (184 mg/g Ni and 246 mg/g Cu), halogenation (105 mg/g Pb), and oxidation (188 mg/g Ni and 246 mg/g Cu) (O'Connell et al., 2008). Grafting monomers to the cellulose backbone can also introduce metal-binding sites or enable subsequent functionalization of grafted polymer chains with chelating species (Geay et al., 2000; Saliba et al., 2005; O'Connell et al., 2008).

In addition to cellulose, wood residues as chips, shavings, sawdust, and bark contain lignin (polyphenolic compound), hemicellulose and pectin (polysaccharides), aliphatic acids, and various phenolic compounds (flavonoids, tannins, terpenes; Argun et al., 2007; Wan Ngah and Hanafiah, 2008). Their treatment with alkali (sodium or calcium hydroxide), acids (e.g., hydrochloric, nitric, sulfuric), various mineral or organic compounds (e.g., sodium carbonate, ethylenediamine, formaldehyde), and oxidants (e.g., hydrogen peroxide, potassium permanganate) improves metal removal capacity (Wan Ngah and Hanafiah, 2008). For example, acid hydrolysis of oak sawdust generated a sorbent that removed 93% Cu (II), 84% Cr (VI), and 82% Ni (II) for a sorbent/liquid ratio (g/mL) of 4/100, 6/100, and 3/100, respectively. This represents a promising and economical alternative since the cost of removing 2450 mg Cu was evaluated at US\$1, which is less than the costs associated with NaOH precipitation (99 mg Cu/US\$), ion exchange (608 mg Cu/US\$), or adsorption onto activated carbon (15 mg Cu/US\$).

In another study, the sorbent produced by acid hydrolysis of pine bark (Gaballah and Kilbertus, 1998) possessed sorption capacities of 35 to 227 mg/g for the following cations: Cd (II), Cu (II), Fe (II), Hg (II), Ni (II), Pb (II), and Zn (II) (Table 2.2). Modified bark's retention of Cu after 10 cycles of sorption/desorption was about 70% of the first cycle. Rinsing with 1N HCl allowed for 100% metal recovery. Incineration generated ash containing 77% copper oxides, while pyrolysis generated 10% metallic Cu and 85% carbon.

### 2.3.5 Chitin, chitosan, crustacean and mollusks shells

Chitin, a major component of the exoskeleton of arthropods (e.g., crabs, lobsters, shrimps) and insects, internal shells of cephalopods (e.g., squids, octopuses), and fish scales, is the second most abundant biopolymer in nature after cellulose. The chemical structure of chitin consists of N-acetyl-D-glucosamine units covalently linked through the –OH functional groups of C<sub>1</sub> and C<sub>4</sub> carbon atoms. The internal hydrogen bonds within the chitin polymer chain result in its low solubility and low chemical reactivity, which restrain its application for metal and metalloid treatment in contaminated waters (Wang and Chen, 2014; Dima et al., 2015).

However, deacetylation of chitin forms chitosan, which is soluble in dilute acidic solutions and has strongly reactive amino groups in addition to hydroxyl groups. Both groups (amino and hydroxyl) can serve as active sites for the binding of elements (Wang and Chen, 2014). With respect to metal remediation, chitin efficiently removed Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, and Zn in wastewaters through precipitation (as hydroxides, sulfides, and carbonates) and adsorption (Westholm et al., 2014). Shrimp shell chitosan also showed increased adsorption capacity of Cr (VI), from 31 to 230 mg/g, for initial concentrations ranging from 50 to 400 mg/L (Table 2.2, Dima et al., 2015).

Raw chitosan tends to agglomerate and form gels. Modification improves its chemical and mechanical resistance, sorption capacity, and regeneration and reuse potential (Boddu et al., 2008). Chitosan modification aims to better expose or increase the number of its active centers by grafting functional groups on the chitosan backbone. For instance, chitosan-coated ceramic alumina was found to be effective in the removal of both As (III) and As (V), displaying sorption capacities of 56 and 96 mg/g, respectively (Boddu et al., 2008). Several chitosan-based materials show good sorption capacities for common metals (up to 485 mg/g Cu, 449 mg/g Cd, 3170 mg/g Hg, 768 mg/g Mo, and 407 mg/g V), precious metals (up to 425 mg/g Pd, 585 mg/g Pt, and 600 mg/g Au), and radionuclides (up to 642 mg/g U) (Wang and Chen, 2014).

Shells, the exoskeletons of crustaceans and mollusks, are composed of inorganic minerals (mainly CaCO<sub>3</sub>) in addition to chitin (Boßelmann et al., 2007). Widely available naturally, or as a waste of the seafood processing industry, shells represent an environmental pollutant when they accumulate in landfills as solid residues (Dima et al., 2015). The yearly global production of oyster shells tops four million tons, and only a small proportion is recycled for use in animal husbandry, poultry farming, soil fertilizers, etc. (Alidoust et al., 2015). The modification procedures used to enhance

this material's metal treatment capacity in contaminated waters include calcination and acid treatment.

Calcination of oyster shells for 2 h at 750 to 900 °C enhanced their sorption capacity for Cd from 29.5 mg/g up to 1.7 g/g (Table 1, Alidoust et al., 2015). This improvement was related to the decomposition of  $\text{CaCO}_3$  into CaO and to the enhancement of the specific surface and porosity. With regard to retail price, commercially heated oyster shells are ten times less expensive than activated carbon (Alidoust et al., 2015). Moreover, the acid treatment of bivalve mollusk shells enhanced their sorption capacity for Cu by more than threefold (Table 2.1, Liu et al., 2009).

### **2.3.6 Activated carbon**

Activated carbon is often seen as a universal adsorbent in water treatment (Mohan et al., 2014), and is widely used for the removal of metals and metalloids due to its high surface area and large pore volumes (Fu and Wang, 2011). Initially produced from coal, its price is increasing due to depletion of the raw material. Conversion of diverse carbonaceous precursors (e.g., wood, crop and food industry residues, fly ash, tires) into activated carbon for the effective remediation of metals and metalloids has also been studied (Fu and Wang, 2011; Mouzourakis et al., 2017).

Activated carbon is produced in two steps: pyrolysis, which frees the carbon matrix, followed by physical and/or chemical activation, which enhances the adsorption capacity. Physical activation involves oxidation and gasification at high temperatures, thus allowing better control in design of the microporous structure; higher temperatures enlarge the diameter of pores and steam activation results in high surface areas and favorable pore ratios. Alternatively, chemical activation may involve a single step, as chemical-impregnated precursors are subject to thermal decomposition (Anirudhan and Sreekumari, 2011). While activated carbon is still preferred for removing contaminants from water, it is generally more expensive to produce than other effective sorbents, such as biochar (Mohan et al., 2014).

Recently, activated carbons have been modified to improve their removal efficiency for specific pollutants; e.g., impregnation with Fe is meant to enhance the affinity for oxyanionic species of As. For instance, Fe (III)-impregnated activated carbon removed 93% of As (III) and 98% of As (V) from a simulated groundwater, which contained 0.2 mg/L As total. In contrast, the initial activated carbon removed only 41% and 71% of As (III) and As (V), respectively (Mondal et al.,

2007). Commercial Fe-impregnated activated carbon was also evaluated for the treatment of As (V), As (III), Hg (II), and Pb (II), and its sorption capacity was enhanced from 1.5- (Pb) to 50- (As V) fold by means of modification processes (Reed et al., 2000).

### **2.3.7 Iron-based materials**

Iron is of interest for the treatment of metals and metalloids in contaminated water because it is a strong and inexpensive reducing agent (Gheju et al., 2017). Colloidal, granular, and industrial scrap iron can treat metals and metalloids by reduction (Cu and Cd cement on the Fe surface as zerovalent metals), complexation and precipitation (Al, As, Ni, Sb, Zn), ion exchange, and sorption (Gheju et al., 2017; Wang et al., 2017). Natural iron ores, such as hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), can treat Cd (II), Cr (VI), As (III), and As (V) (Zhang et al., 2004).  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -based adsorbents, manufactured in granular forms (e.g., FerroSorp®), were found to be effective in removing As, Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn from synthetic effluents in column testing (Genç-Fuhrman et al., 2008). Additionally, Fe-loaded sorbents (e.g., peat moss, shingles, straw, cane, bead cellulose, zeolite, sand, coral limestone, activated alumina), Fe (III)-loaded orange residue, Fe (III)-impregnated activated carbon, Fe oxide-coated polymers, resins, and cement were prepared (Mondal et al., 2007; Ansone et al., 2013). The purpose of Fe impregnation was to enhance the sorption capacity of the raw material (support) and to display Fe (active center) on a larger specific surface (Wang et al., 2017).

Fe-loaded sorbents are intended primarily for As removal (Chen and al., 2007; Ansone et al., 2013). Hence, Fe-modified peat could sorb 98% As with an initial concentration of 100 mg/L (Table 2.2). In contrast, raw peat was found ineffective for As removal (Ansone et al., 2013). A Fe-modified activated carbon (Table 2.1) removed 94% of the As present in groundwater (Chihuahua, Mexico), whereas the initial activated carbon removed only 14% of the As (Fierro et al., 2009).

Various procedures of substrate preparation (acidic oxidation) followed by Fe impregnation (by precipitation and evaporation) were evaluated for five commercially available activated carbons with the aim of maximizing the Fe loading available to sorb As species. Surface oxidation enhanced the amount of organic functional groups (carboxyl and phenol) and, therefore, increased the Fe loaded, from 2.3 to 33.6%. The amount of Fe loaded depended on the oxidant, impregnation technique, and the origin of the activated carbon (bituminous, lignite, or wood). All Fe-impregnated activated carbons were found to be highly effective in As removal in batch testing (Table 2.2) as

well as in small-scale column testing with groundwater. However, the performance was not always proportional with the amount of Fe loaded, likely owing to the accessibility of Fe, which was potentially partially distributed into micropores of carbon and unavailable for the As species. At high loadings (e.g., 33.6%), Fe partially peeled off in column tests (Chen and al., 2007).

The costs of some iron-based adsorbents are reported as follows: US\$2.8/kg (iron-modified activated alumina), US\$12.1/kg (ferric oxide Bayoxide E-33), US\$6.6/kg (ferric hydroxide; GFH), US\$0.5/kg (iron modified zeolite Z-33 Rev B), US\$8.8/kg (sulfur modified iron; SMI), US\$0.4/kg (ZVI), US\$7.9/kg (granular iron hydroxide; GFH), US\$0.1/kg (oxide coated sorbent; IOCS), and US\$2.5/kg (recycled-tire pyrolytic carbon) (Mouzourakis et al., 2017). However, the total treatment cost per contaminant mass unit (i.e., \$USD/mg contaminant) would allow for a better comparison.

## **2.3.8 Other organic and mineral materials**

### **2.3.8.1 Microorganisms**

Microorganisms include both prokaryotes (i.e., archaea and bacteria), as well as some eukaryotes (e.g., certain fungi and microalgae; Acheampong et al., 2010). Microorganisms are cost-free and widely available in the natural environment and in wastes. Living microorganisms can remove metals and metalloids from the surrounding environment by uptake (active metabolism-related process) and by biosorption (passive metabolism-independent process). They can also contribute to metal removal as oxides, sulfides, carbonates, or phosphates (Neculita et al., 2008; Skousen et al., 2017). Non-living microorganisms can also remove contaminants, but only by biosorption (Acheampong et al., 2010).

Although metal sorption capacities exceeding 100 mg/g were reported, the actual performance (considering treatment parameters and contaminant affinities) can differ among microorganisms. Chemical treatment improves metal removal either by freeing existing binding sites or by grafting new binding groups (Acheampong et al., 2010).

Bacterial and fungal biomass is often modified with the intention of treating As (III) and (V). Non-living biomass comprised of *P. chrysogenum* (from the industrial wastes of antibiotic production) was treated with cationic surfactants hexadecyl-trimethylammonium bromide (HDTMA), dodecylamine, and polyelectrolyte Magnafloc-463 to enhance its sorption capacity for As (V) from



25 mg/g to 58, 33, and 56 mg/g, respectively (Table 1, Loukidou et al., 2003). Waste tea fungal biomass was autoclaved and grafted with an aqueous solution of  $\text{FeCl}_3$  to treat a groundwater sample containing 1.3 mg/L As (III), 0.9 mg/L As (V), and 0.3 mg/L Fe (II). The sorbent removed 100% of As (III), 77% of As (V), and 100% of Fe (II) after 30, 90, and 45 minutes of contact time, respectively (Murugesan et al., 2006).

*Staphylococcus xylosus*, which was isolated from a mining-contaminated soil, was cultivated and treated with a concentrated Fe (III) solution (900 mg/L). The resulting sorbent achieved a maximum removal capacity for As (III) of 54 mg/g at pH 7, whereas, for As (V), the removal capacity was 61 mg/g at pH 3 (Table 2.2, Aryal et al., 2010).

### **2.3.8.2 Sludge**

Sludge is the waste generated by the biological and/or physicochemical processes in wastewater treatment or other industrial processes (e.g., paper and concrete production). Sludge has variable moisture (60% to 95%) and mineral/organic content that varies according to its origin (Jha et al., 2006; Sasaki et al., 2014; Rakotonimaro et al., 2017a). Large quantities of sludge are generated annually worldwide and pose disposal problems, primarily related to their physicochemical and mechanical stabilities and the availability of landfill space. Dewatering allows for the minimization of sludge volumes, while further incineration can be used to generate a stable inorganic material. However, sludge recycling is a more interesting option (Sasaki et al., 2014; Zhang et al., 2015; Rakotonimaro et al., 2017a).

Alginate beads were prepared using freshly generated sludge resulting from the active treatment of a contaminated effluent in a coal mine. The resulting sorbent had a maximum sorption capacity of 18.2 mg/g As (III) and 21.8 mg/g As (V) (Table 2.2, Lee et al., 2015).

Thermal activation (24 h at 105 °C) of concrete sludge led to a novel, low-cost adsorbent that was able to remove 175 mg/g contaminant from an initial solution containing 10 mg/L As (V) (Table 2.2, Sasaki et al., 2014). Pyrolysis of sewage sludge allowed for its recycling into biochar, which was found effective for the treatment of As (III), Cr (VI), and Pb (II) (Zhang et al., 2015).

### **2.3.8.3 Sand**

Sand is a natural and abundant granular material that primarily consists of silica ( $\text{SiO}_2$ ) in the form of quartz. Sand can be used as rigid and inert mineral support for reactive materials (e.g., iron

oxides, aluminum oxides) with the aim of enhancing the availability of active surface sites, and their mechanical stability and hydraulic properties (Kuan et al., 1998; Ansone et al., 2013).

A sand sample coated with aluminum oxide was evaluated for its uptake behavior with respect to Se (IV) and Se (VI) in synthetic circumneutral solutions. Sorption of Se (IV) at pH values ranging from 6 to 8 was complete (100%) for a maximum initial concentration of 63 mg/L. For Se (VI), 100% removal was reached, at pH 6, for a maximum initial concentration of 79 mg/L (Table 2.2, Kuan et al., 1998).

Iron-oxide-coated sand was used in As (V) treatment. Although the Fe content achieved was approximately 15 mg/g, the sorption capacity for As (V) was lower than 2 mg/g (Ansone et al., 2013), which means that the iron-oxide-coated sand was less effective than many other modified materials presented in Table 2.2.

#### **2.3.8.4 Various industrial waste**

Waste from diverse industrial activities and manufacturing processes can be recycled for water treatment, which reduces the overall volume of waste and limits the consumption of raw materials. Furthermore, abundant and readily available industrial waste can undergo minimal processing and significantly improve metal and metalloid removal performance. For instance, orange waste, originating from the food industry, proved to be effective in Sb (III) and Sb (V) removal upon loading with Zr (IV) and Fe (III) (Table 2.2, Biswas et al., 2009).

A chelating agent was prepared using microwave radiation to produce a reaction between hydroxyl and carboxylic groups in sugarcane bagasse and urea (yield 83%). The new sorbent showed a maximum chelating capacity for Cu and Hg comparable with those of the commercial chelating resin Duolite GT-73 (Table 2, Orlando et al., 2002). Thus, its cost (US\$0.96/kg) was very low in comparison with the cost of the commercial resin (\$85.00 USD/kg). In addition, cashew nut shells grounded into a fine powder and treated with concentrated sulfuric acid showed the following adsorption capacities: 407 mg/g Cu, 437 mg/g Cd, 456 mg/g Zn, and 456 mg/g Ni at pH 5, within 30 minutes (Kumar et al., 2012). Polyethyleneimine functionalized cellulosic fiber from paper showed also high adsorption capacities for the following heavy metal ions at circumneutral pH: Cr (VI) (68 mg/g), Ni (II) (208 mg/g), Cd (II) (370 mg/g), and Cu (II) (435 mg/g). These sorption capacities are two to threefold superior to the untreated paper (Setyono and Valiyaveetil, 2016). Finally, waste Lyocell strands were treated with 3M NaOH and CS<sub>2</sub> (xanthation) for 90 minutes.

Upon batch testing, the reported maximum uptakes in single metal solutions were 531 mg/g Pb (II), 505 mg/g Cd (II), and 123 mg/g Cu (II). Equilibrium was attained within 5 minutes. In ternary solutions, the sorbent was selective towards Cu (II) (Bediako et al., 2015).

To conclude, a multitude of underutilized, natural, organic, and inorganic materials created from diverse human activities can be modified by simple procedures to improve their performance for metal and metalloid removal in wastewaters. These procedures include charring; pyrolysis; alkaline fusion; hydrothermal treatment; chemical activation with oxidants, acids, or bases; grafting of metal or organic functional groups; and coating (Calugaru et al., 2017b). Generally, one specific raw material can be subject to several types of treatments, whereas one modified material was often found effective for the treatment of several metallic contaminants (Table 2.2).

Fe-loaded materials appear to be the most effective for As, Sb, and Se removal, whereas fly ash zeolites demonstrate the highest removal capacities for Cd, Mn, Pb, and Zn. Furthermore, materials that are readily obtained by the charring of sludge, ash, or dolomite are the most effective for Ni and Co removal. Finally, the best option for Cr (VI) removal is likely chitosan, while Cr (III) and Cu are most effectively removed by functionalized sawdust cellulose. Functionalized cotton cellulose can quantitatively and selectively remove Hg (Table 2.2).

## **2.4 Factors that influence modified materials' performance improvement**

Modified materials give better performances for the treatment of metals and metalloids in contaminated waters than raw materials (Table 2.1). The following factors commonly influence the performance of modified materials: enhanced specific surface, grain-size distribution and porosity, surface charge, surface functionalization, oxidation-reduction potential, neutralizing capacity, and alkalinity generation. These factors also influence the mechanisms, kinetics, and selectivity of metal removal, as well as stability, material regeneration, and element recovery.

### **2.4.1 Physical surface properties**

Specific surface, porosity, and grain-size distribution are subject to change following material modification. For example, the conversion of fly ash into zeolites creates a mesoporous structure (pore diameter 2–20 nm) that favors ion exchange with metallic cations (Qiu and Zheng, 2009).

An increase in the specific surface area (from 1.38 to 54.82 m<sup>2</sup>/g) by the conversion of coal fly ash into zeolite 4A was reported (Hui et al., 2005). The result was similar for the fly ash zeolite-P, with the specific surface enhanced from 1 to 2 m<sup>2</sup>/g to up 69.1 m<sup>2</sup>/g (Vadapalli et al., 2010). In contrast, X-type zeolites achieved a maximum surface area of 383 m<sup>2</sup>/g (Ojha et al., 2004) and 397 m<sup>2</sup>/g (Izidoro et al., 2013), whereas conversion into zeolite 13X enabled an increase of the specific surface of the raw material (coal fly ash) from 6 to 430 m<sup>2</sup>/g (Mishra and Tiwari, 2006). Thermal activation of dolomite leads to a mesoporous structure (pore diameter 2–50 nm) and enhances its specific surface area according to the charring time and temperature (Walker et al., 2005; Salameh et al., 2015; Calugaru et al., 2016).

Dry milling and calcination (600 °C) of waste paper sludge increased its specific surface from 20 to 85 m<sup>2</sup>/g; the material became amorphous and the adsorption capacity of Ni was found to be 266 mg/g (Table 2, Jha et al., 2006). The specific surface of oyster shells was increased by calcination from 1.8 to 64.6 m<sup>2</sup>/g (Alidoust et al., 2015).

Zero-valent iron (13.6 m<sup>2</sup>/g) exhibits a drop in As (V) removal efficiency due to the aggregation of iron particles. When supported by pine biochar, it acquired a maximum As (V) sorption capacity of 124.5 mg/g, related to its novel surface area of 211.7 m<sup>2</sup>/g (Wang et al., 2017).

Chemical modification might induce a favorable change in physical surface properties, such as the point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) (Fiol and Villaescusa, 2009; Belviso et al., 2014). Iron-oxide impregnation of activated carbon was reported to increase the pH<sub>PZC</sub> (e.g., from 7.5 to 8.2–8.7; Reed et al., 2000), which was favorable for the attraction of anionic forms of As in solutions with a pH inferior to the pH<sub>PZC</sub>. Sewage sludge ash, obtained by the incineration of sewage sludge, had a pH<sub>PZC</sub> between 3.1 and 3.4 was favorable for the electrostatic attraction of Cu<sup>2+</sup> prior to its removal by surface complexation and cation exchange (Pan et al., 2003). Moreover, Zhang et al. (2015) reported that the sorption of As (III) by sludge-derived biochar was increased at pH > 8, since the pH<sub>PZC</sub> of the sorbent was 7.2.

## 2.4.2 Chemical surface properties

An increased specific surface area of the solid is favorable since it positively influences the dissolution kinetics (for alkaline materials), and improves the sorption active centers display. Furthermore, the modification of raw materials aims to increase their intrinsic quality for

contaminants treatment. For example, fly ash conversion into zeolites enhances its capacity for metal removal by exchange with the cations in the zeolite framework, surface reactions with terminal hydroxyl groups of zeolite, and electrostatic attraction between metal cations and the negative charge on the zeolite surface (Qiu and Zheng, 2009).

Impregnation of various materials with  $\text{Fe}^{3+}$  was reported to enhance the adsorption of As (III) and As (V) by formation of surface complexes between Fe oxides and anionic forms of As. These complexes are stable over relatively large pH intervals (Mondal et al., 2007; Fierro et al., 2009; Ansone et al., 2013). However, binding of iron oxides decreases both the surface area (from 1026 to 807  $\text{m}^2/\text{g}$ ) and pore volume (from 0.793 to 0.606  $\text{m}^3/\text{g}$ ) of activated carbon (Zhang et al., 2007). Similar findings were reported in other studies (Reed et al., 2000; Zhang et al., 2008). When carbonization and activation of waste biomass were performed simultaneously with the Fe loading, despite the low surface area (349  $\text{m}^2/\text{g}$ ) and pore volume (0.200  $\text{m}^3/\text{g}$ ) of the sorbent, the high Fe loading (39%) led to high sorption capacity (204 mg/g As (V)) (Table 2.2, Liu et al., 2010).

Acid rinse may free functional groups that are active in metal binding; for example, chemical treatment of bivalve mollusk shells liberated functions  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ , and carboxylic  $-\text{COOH}$  that bound metal cations (Liu et al., 2009). Acid treatment of peanut shells also increased the amount of acidic surface functional groups (e.g., carboxyl, lactone, and phenol), as well as the CEC (El-Shafey, 2007).

The *N*-deacetylation of chitin leads to chitosan, which has significant potential in the treatment of transition metals due to its high amine and hydroxyl content. Undoubtedly, chemical modification of surface area is a key factor in chitosan reactivity towards transition metals as its surface area was found to be poor (3.732  $\text{m}^2/\text{g}$ ) compared to other adsorbents such as activated carbon (1000–1100  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (Wang and Chen, 2014).

Amelioration of neutralizing capacity and improved alkalinity generation may also be achieved by chemical modification. For example, the capacities for neutralization and alkalinity generation of raw and deproteinized crab shells were compared to limestone. In single-metal systems (10 mg/L Mn, Fe, or Al), 5 g/L crab shell was sufficient to increase the pH from 3 to 9.2–10.2, generate 83 to 187 mg/L alkalinity, and remove  $\geq 95\%$  metals. With respect to the limestone, a much greater amount (5–125 g/L) only raised the pH from 3 to 7.8–8.3, produced 56 to 63 mg/L alkalinity, and removed  $\leq 85\%$  metals (Robinson-Lora and Brennan, 2011).

The paste pH of oyster shells increased from 9.02 to 12.7, after calcination, due to conversion of  $\text{CaCO}_3$  to  $\text{CaO}$ , which contributed to an increase in Cd removal capacity from 29.5 mg/g (natural oyster shells) to about 1.7 g/g (900 °C calcinated oyster shells) (Alidoust et al., 2015).

### **2.4.3 Metals and metalloids removal mechanisms**

Several mechanisms are involved in the complex process of removing metals and metalloids in contaminated waters using residual or modified natural materials. These mechanisms involve processes such as ion exchange, precipitation, complexation, reduction-oxidation, and physical adsorption (Wang and Chen, 2014; Westholm et al., 2014; Hokkanen et al., 2016), depending on the contaminant or speciation (Robinson-Lora and Brennan, 2011; Lee et al., 2015).

Metalloids are present mostly in their anionic forms in circumneutral waters (pH 6-8) under oxic conditions (Takeno, 2005). Their removal by physical adsorption, which involves the electrostatic attraction between anionic species of the contaminant and protonated sorption sites, is highly sensitive to variations in pH and ionic strength. The pH affects the speciation of the contaminant and the proportion of protonated adsorption sites. The ionic strength affects the interfacial potential, the activity of the ions, and the adsorption process, and also entails competition with the electrolyte ions for the available sorption sites (Niu et al., 2007).

Metals in higher oxidation states are present in circumneutral waters under oxic conditions as anions (Cr, Mn, Mo, V), neutral species (Mn, V), and cationic species (V). Conversely, metals in lower oxidation states are present only as hydrated cations or hydrolyzed cationic species (Takeno, 2005). At lower pH values, these species compete for sorption sites with protons; therefore, higher pH values are more favorable as they also lead to precipitation.

#### **2.4.3.1 Ion exchange**

Ion exchange involves the exchange between the positive/negative charged species (e.g.,  $\text{H}^+$ , metal cations) of the solid sorbent framework and metal cations/anions in contaminated solutions (Barakat, 2011). Many heavy metals can be treated by ion exchange, including Cd, Cr (III, VI), Cu, Hg, Mn (IV), Ni, Pb, V (IV, V), and Zn. Some ion exchangers are selective, while others are sensitive to the solution pH (Dąbrowski et al., 2004; Barakat, 2011). The ion exchanger can generally be regenerated, and the contaminants can be recovered or concentrated in a small volume of eluent (Dąbrowski et al., 2004; Qiu and Zheng, 2009).

Ion exchange is seen as the main mechanism for the uptake of metallic cations by zeolites (Jha et al., 2008; Jha et al., 2009; Qiu and Zheng, 2009, Belviso et al., 2014). However, adsorption also contributes to the metal removal process as the exchanged cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$ ) increase the pH of the aqueous solution, thus promoting the dissociation of Si-OH and Al-OH zeolite groups, which increases the number of anionic surface sites of adsorption (Hui et al., 2005; Qiu and Zheng, 2009). Moreover, the increase in pH results in additional metal removal by the precipitation of metals as oxides and hydroxides (Álvarez-Ayuso et al., 2003; Hui et al., 2005; Jha et al., 2008). Ion exchange was also found to be the dominant mechanism for the removal of Pb and Cd by wood and bark biochar (Mohan et al., 2007). Metal removal (e.g., Cd, Ni) through ion exchange has also been reported for cellulose-based adsorbents (Hokkanen et al., 2016).

#### **2.4.3.2 Precipitation**

In precipitation processes, heavy metals are trapped in insoluble compounds, which are then separated from the water by sedimentation or filtration (Fu and Wang, 2011). Chemical precipitation and co-precipitation of metals as oxides and hydroxides are widely employed processes (O'Connell et al., 2008). However, these processes are pH-dependent (basic conditions are preferred; pH 8–11), not selective, and generate large volumes of sludge to manage (O'Connell et al., 2008; Barakat, 2011). Precipitation as sulfides is more advantageous because sulfides have much lower solubilities than hydroxides, selectivity can be achieved by controlling pH, and the resulting sludge is easier to manage (e.g., thickening, dewatering). Chelating precipitants are also manufactured to effectively precipitate heavy metals (Fu and Wang, 2011). The solubility product of the precipitate, and, in some cases, the pH, determines the metal concentration within the treated effluent (Barakat, 2011). In addition, treatment costs and sludge management/recovery influence the overall performance of a technology.

Thermally activated concrete sludge was reported as being effective in As (V) removal by precipitation of calcium arsenate  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  and ion exchange with the ettringite  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (Sasaki et al., 2014). Basic and strongly basic sorbents, such as calcined dolomite and calcined bivalve mollusk shells, increase the pH of the contaminated effluent according to the sorbent to solution ratio, and thus, result in the precipitation of metals as carbonate, oxide, hydroxide phases (Ivanets et al., 2014; Alidoust et al., 2015).

### 2.4.3.3 Complexation

Several modified materials (e.g., modified biopolymers, Fe (III)-grafted materials) have many functional groups (e.g., hydroxyl, carboxyl, amino, amido, amidoxime, imidazole), which can strongly bind cationic/anionic species of metals and metalloids (O'Connell et al., 2008; Barakat, 2011). Contaminants are withdrawn from aqueous solution by chemical bonds formed with ligands positioned at the sorbent surface. Some sorbents can be very selective for a specific metal; for example, polyacrylamide grafted onto cellulose was reported as selective for Hg (Biçak et al., 1999). Usually, sorbents can be regenerated and the contaminant recovered and concentrated (Biçak, 1999; Zhang et al., 2007; O'Connell et al., 2008).

Contaminant speciation may reduce the influence of pH in the sorption process. Neutral and anionic species of Sb (III) and Sb (V) replaced the ligands  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the complexes formed by loaded Fe (III) and Zr (IV) on orange wastes (Biswas et al., 2009). The uptake of Sb (III), mostly present as neutral species ( $\text{Sb}(\text{OH})_3$  and  $\text{HSbO}_2$ ), was less affected by the pH. In contrast, the uptake of Sb (V), mostly present as  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ , was affected by  $\text{OH}^-$  when the pH increased.

Bivalve mollusk shells, when acid treated, removed metals (Cu, Fe, Zn, Cd) by ion exchange with  $\text{Ca}^{2+}$  and by chemisorption employing functional groups with negative charges ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{S}=\text{O}$ ) (Liu et al., 2009). In addition, lignocellulosic biomass that was hydrolyzed to enhance the number of sites for cations adsorption combines complexation (by means of phenolic and/or carboxylic sites) and ion exchange (accompanied by  $\text{H}_3\text{O}^+$  release and pH decrease) to recover metals from aqueous solutions. Acid-activated bark of oak, pine, beech, and spruce were found to be effective in the removal of Cd, Cu, Cr, Fe, Pb, Hg, Ni, and Zn (Gaballah and Kilbertus, 1998). However, their effectiveness was pH dependent.

### 2.4.3.4 Reduction-oxidation (redox)

Redox reactions are possible if the metal or metalloid exists in nature in at least two oxidation states, which is the case for all metalloids and almost all heavy metals (Takeno, 2005). The solubility of metals and metalloids can differ for different oxidation states (Mamchenko et al., 2008; Skousen et al., 2017). Changes in a contaminant's oxidation state during treatment are intended to increase its removal from the wastewaters.



Iron-based sorbents remove arsenic species by formation of Fe-O-As bonds (Ansone et al., 2013). Optimum pH conditions for sorption are determined by As speciation and by the sorbent's surface charge (Aryal et al., 2010). At pH 6–8, the As (III) and As (V) species are  $\text{HAsO}_2$ ,  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , and  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (Takeno, 2005). Oxidation of As (III) species to As (V) species in the presence of loaded Fe (III) was reported (Mondal et al., 2007; Fierro et al., 2009). For example, AMD sludge alginate beads were effective in removing As (III) at pH from 2 to 10, and removed As (V) between pH values of 2 to 9 (Table 2). However, in the AMD sludge, As (III) was oxidized to As (V) by  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MnOOH}$  phases, which enhanced its sorption. As the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of the sorbent was found to be 7.9, the adsorption of As probably occurred by specific bonding reactions over the electrostatic repulsions. Unlike As, sorption of Se (IV) by  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -treated peanut shells is increased at low pH (1.5) by surface adsorption and reducing to elemental Se, when protons are required (El-Shafey, 2007).

Dong et al. (2011) suggest a three-step mechanism for Cr (VI) removal using biochar formed from sugar beet tailings that involves the following processes: the electrostatic attraction of  $\text{HCrO}_4^-$  (pH 1 to 6) to the biochar's positively charged surface; the reduction of Cr (VI), due to its elevated redox potential (+1.3V), to Cr (III) in the presence of organic matter and acidic conditions; and the complexation of Cr (III) by the carboxyl and hydroxyl functional groups of the biochar.

#### **2.4.3.5 Physical adsorption**

The main forces involved in physical adsorption are hydrogen bonds, dipole–dipole interactions, dipole–dipole induced interactions, van der Waals forces, and steric interactions (Hokkanen et al., 2016). Physical adsorption is barely effective when it is the only mechanism involved in metal removal (Niu et al., 2007). For instance, a new sorbent (from waste crab shells) removed only 1.6% As (V) from an initial concentration of 524 mg/L, at pH 2.5 (to assure 91% protonated amide function), within 24 h, and a solid:liquid ratio of 40 mg:20 mL (Niu et al., 2007). More favorable results in terms of As (V) removal were achieved (Table 2) when the surface of the adsorbent was functionalized to enhance the number of cationic (amine) groups; however, the pH still highly influenced the sorption performance. Slightly acidic pH promotes the sorption of anionic forms of metalloids, whereas, with an increase in pH, the surface became negatively charged and the sorption decreased due to electrostatic repulsions (Liu et al., 2010).

#### 2.4.4 Removal kinetics

Removal kinetics are influenced by the following experimental conditions: pH, temperature, the metal ion and its concentration, solid surface and metal removal mechanisms, liquid to solid ratio, and the ionic strength of the solution (Plante et al., 2010). For example, biochar reached sorption equilibrium instantaneously in aqueous solutions containing 63 to 190 mg/L Cu, whereas 30 minutes to 2 h were necessary in the case of Pb, as its concentration was 207 mg/L, and 621 mg/L, respectively (Table 2, Kolodynska et al., 2012). Additionally, charred dolomite removed 98 to 99% of Co (II) within 15 to 20 minutes, with an initial concentration of 100 mg/L (Ivanets et al., 2014). Oyster shells exhibited a sorption capacity of 1700 mg/g Cd, which was reached mostly in the first hour of the kinetics batch testing (Alidoust et al., 2015). Thermally activated paper sludge ash reached about 70% of its sorption capacity of 266 mg/g Ni in the first hour of the kinetic batch testing (Jha et al., 2006).

Coal fly ash zeolites generally exhibited rapid sorption kinetics. Synthetic zeolite NaP1 removed 100% of metals (Cr, Cu, Ni, Zn, and Cd) from solutions containing concentrations between 10 and 200 mg/L within the first 30 minutes of testing (Álvarez-Ayuso et al., 2003). The coal fly ash zeolite Na-X showed similar performance, with a rapid and quantitatively predominant sorption (within 30 minutes) of Ni, Cd, Cu (500 mg/L), and Pb (1000 mg/L), followed by a slower, quantitatively insignificant step, during which equilibrium was attained (Jha et al., 2008). The improved performance was related to the abundance of available active sites at the beginning of kinetic testing, whereas progressive occupation of these sites led to slower sorption and, therefore, a reduced removal efficiency (Jha et al., 2008). Bagasse fly ash zeolite removed at least 70% of Ni and Cu within the first 30 minutes, whereas it took 5 to 6 h to reach equilibrium (Shah et al., 2013).

Numerous materials that were modified to complex metals and metalloids exhibit rapid kinetics; for example, cellulose grafted with acrylamide reached equilibrium within 8 minutes in a 50 mg/L Hg solution (Biçak et al., 1999). Similar performance showed Fe (III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus* prepared to remove the As (III) and As (V). Only 30 minutes were necessary to reach equilibrium in 100 mg/L solutions at pH of 7 and 3, respectively (Aryal et al., 2010). Fe-doped activated carbon achieved 94% As removal from a contaminated groundwater (0.311 mg/L) and required only 40 minutes to reach equilibrium (Fierro et al., 2009). The uptake of Se (IV) and

Se (VI) by aluminium-oxide-coated sand can also be considered relatively rapid, as equilibrium was reached in less than 60 minutes (Kuan et al., 1998).

The pH influences the total uptake and the uptake kinetics of a particular sorbent if it has an impact on the mechanism. Zeolite A removed 90% of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  from 50 and 100 mg/L solutions within 60 minutes at pH 3 and within 30 minutes at pH 4. At higher pH values,  $\text{H}_3\text{O}^+$  competes less with metallic cations for the zeolite sorption sites (Hui et al., 2005).

A higher sorbent to solution ratio should reduce the time needed to reach equilibrium (Mohan et al., 2007). To remove 10 mg/g Pb in a solution of 113 mg/L, a ratio of 10 g oak bark char per liter required 20 h to reach equilibrium, whereas doubling the ratio halved the equilibrium time.

Others reported 24 h and 48 h contact times to reach equilibrium for various sorbents and contaminants concentrations. However, in many cases, 6 h to 12 h contact times were sufficient to achieve 90% removal efficiency (Zhang et al., 2008; Sasaki et al., 2014).

## **2.5 Performance criteria**

This section discusses the following treatment performance criteria: treatment of high or low contaminant concentrations; flexibility to charge and flow variations; selectivity vs. competition; stability and material regeneration; element recovery and water reuse; and applicability in passive, semi-passive, and active treatment.

### **2.5.1 Factors that influence modified materials' efficiency**

The factors with potentially high impacts on materials' efficiency are pH, sorbent to solution ratio, initial contaminant concentration, ionic strength, selectivity, and ionic competitors.

#### **2.5.1.1 The pH and the sorbent to solution ratio**

The sorbent can modify the solution pH according to its functional groups, and the sorbent to liquid ratio. The resulting pH affects contaminant speciation, functional groups of the sorbent, and the sorbent's surface charge (Fiol and Villaescusa, 2009; Belviso et al., 2014).

However, several processes that have a negative variation of the Gibbs energy, or chemisorption as the principal mechanism for metal removal, are not affected by the pH. For example, the optimum adsorption of Pb and Cu onto dolomite took place at pH 5 (Kocaoba, 2007), although the

dolomite's  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  is approximately 8 (Kocaoba, 2007; Pehlivan et al., 2009). Fe (III)- and Zr (IV)-loaded orange wastes, which were used to treat Sb (III) and Sb (V), were effective between pH values of 2 to 10 (Table 2.2, Biswas et al., 2009). Charred dolomite removed the As by precipitation in the form of oxides and carbonates at pH values ranging from 2 to 11 (Table 2.2, Salameh et al., 2015). Biochar-supported zero-valent iron showed a high As (V) sorption capacity at pH values ranging from 3 to 8 (maximum 124 mg/g at pH 4) (Wang et al., 2017).

A low sorbent to solution ratio would be ideal for economic reasons. Nonetheless, this parameter might allow for control and/or adjustment of the solution pH. A higher adsorbent dose also supplies more active sites. The type of treatment, the performance of the sorbent in terms of sorption capacity and kinetics, as well as the initial and the desired quality of the effluent, influence the sorbent to solution ratio.

### 2.5.1.2 Ionic competitors and selectivity

The most common competitor for cationic species of metals is  $\text{H}^+$ . At circumneutral pH, protons are less present in solution relative to acidic pH conditions.  $\text{Ca}^{2+}$  was also found as a competitor in the ion exchange between Cr, Cu, Cd, Ni, Zn, and  $\text{Na}^+$  released by the fly ash zeolite NaP1 (Álvarez-Ayuso et al., 2003). However, no interference with Ni, Co, Cd, Fe, and Zn (0.1M; pH 6) was observed in the case of Hg (II) sorption by the graft copolymer of acrylamide with cellulose cotton. The copolymer selectively bond the Hg but not the other metal ions (Biçak et al., 1999).

Sorption of As (V) by acid-washed crab shells involves electrostatic attractions by amide groups. Therefore,  $\text{Cl}^-$  suppresses the As uptake as  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (Niu et al., 2007). Conversely, sorption of As (V) by Fe-modified peat was found to be less affected by  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , and tartrate than by oxalate,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and humic acid (Ansone et al., 2013).

Sorption of Se (IV) by Fe-coated granular activated carbon was mostly affected by  $\text{PO}_4^{3-}$  from concentrations as low as 0.1 mM  $\text{PO}_4^{3-}$  up to its complete exclusion, with 5 mM  $\text{PO}_4^{3-}$  (Zhang et al., 2008). Sulfates are often weakly bound with surface sites of metal hydroxides and form outer-sphere surface complexes, whereas  $\text{SeO}_3^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  are bound relatively strongly and form inner-sphere complexes. Sorption of Sb (III) and Sb (V) by Fe (III)- and Zr (IV)-loaded orange waste was not affected by  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , or  $\text{Cl}^-$  (Biswas et al., 2009) as the process was based on chemically strong covalent links (ligand exchange).

The metal uptake mechanism of coal fly ash zeolites consists of ion exchange, adsorption, and precipitation. Their affinity order for cations in multi-component aqueous solutions is, therefore, determined by various parameters and factors, including the framework structure of zeolite (effective pore size, amount of exchangeable cations), hydrated size and hydration free energy of metal ions, ionic potential and hydrolysis constant of metal ions, and pH precipitation range of metal ions (Wang et al., 2009). Several affinity orders were reported for zeolite 4A (commercial and coal fly ash prepared):  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  (Hui et al., 2005); synthetic zeolite 13X:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  (Table 2, Mishra and Tiwari, 2006); and synthetic zeolite X:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  (Table 2.2, Jha et al., 2008). Acid-treated bivalve mollusk shells exhibit, at pH 5, the following preference for metal cations:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  (Liu et al., 2009).

Rice husk biochar and dairy manure biochar were evaluated (Xu et al., 2013) for their potential for Pb, Cu, Zn, and Cd removal in single- and multi-metal aqueous solutions. A strong competition between metals was observed in the case of rice husk biochar. Removal efficiency in a multi-metal solution decreased by 38.4%, 42.7%, 92.3%, and 100% for Pb, Cu, Zn, and Cd, respectively, with respect to single-metal solutions, as all metals competed for the ionized phenolic  $\text{O}^-$  groups. Less competition was noticed in the case of dairy manure biochar. Removal efficiency in a multi-metal solution decreased by 2%, 21%, 41%, and 39% for Pb, Cu, Zn, and Cd, respectively, with respect to single-metal solutions, as both precipitation with  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  and complexation served as the mechanisms of metals uptake.

Modified materials are produced with the intent to treat low to high concentrations of metals and metalloids (Saliba et al., 2005; Izidoro et al., 2013; Shah et al., 2013; Salameh et al., 2015). Nevertheless, some industries (e.g., mining) face variable flow and charges of contaminants. Sorption by modified materials is generally considered a convenient choice to face this challenge because of the flexibility in the design of the treatment system, number of the unit operations, and the appropriate choice of the treatment parameters (including the sorbent).

## **2.5.2 Element recovery, material regeneration, and water reuse**

The sludge from wastewater treatment can require stabilization or contaminant extraction to avoid secondary pollution. Therefore, contaminant recovery and material regeneration are generally considered economically attractive and environmentally friendly (Lata et al., 2015; Rakotonimaro et al., 2017a).

Elution-based techniques allow for the concentration or recovery of contaminants and the reuse of sorbents. Depending on metal removal mechanism, an acidic, saline, basic, or chelating agent solution should be used. Spent activated bark (Gaballah and Kilbertus, 1998), graft copolymer of acrylamide with cellulose cotton (Biçak et al., 1999), cellulose xanthate (Bediako et al., 2015), sawdust bearing polyacrylic chains (Geay et al., 2000), and Fe (III)- and Zr (IV)-loaded orange waste (Biswas et al., 2009) require acidic solutions to desorb metals and metalloids.

Sorbents that act mainly through complex formation with metals might require chelating agents for regeneration (Saliba et al., 2005; Liu et al., 2009). The recovery of As and sorbent regeneration can be achieved with strongly acidic (Aryal et al., 2010) or alkaline (Zhang et al., 2007; Boddu et al., 2008) solutions. Metal recovery and synthetic zeolite regeneration are performed with saline, acidic, or chelating agent solutions (Wang et al., 2009; Shah et al., 2013). Modified chitosan showed good reusability after metal elution with EDTA, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and KI (Wang and Chen, 2014). Recycled tire pyrolytic carbon preserved As uptake capacity (99%, 92%, 88%) after three adsorption/desorption cycles (Mouzourakis et al., 2017).

In some cases, rinsing might solubilize the chemical functional groups involved in contaminant uptake (Orlando et al., 2002). Rinsing the spent sorbent can also be performed to remove the contaminant for further safe disposal of the solid (Murugesan et al., 2006). Adsorbed metals can be recovered by burning the spent sorbent and further processing the resulting ash, which is rich in metallic oxides (Gaballah and Kilbertus, 1998; Geay et al., 2000; Argun et al., 2007).

For inorganic sorbents that cannot be suitably regenerated, the recovery and reuse of sludge lowers water treatment costs (up to 25%) and reduces sludge management issues. Several metals (e.g., Cu, Fe, Ni, Zn) and compounds (e.g., iron oxides, Ba(OH)<sub>2</sub>, MgO, CaCO<sub>3</sub>) are recovered for further applications. Sludge was also found to be effective in wastewater treatment (removal of P, As, dye, AMD and CND treatment), soil remediation, agriculture and horticulture, construction materials, mine drainage prevention, and CO<sub>2</sub> sequestration (Rakotonimaro et al., 2017a).

Wastewater treatments can be designed with the goal of recycling and reusing the wastewater. To meet the goal of recycling process water, adsorption-based technologies can replace chemical treatment (Mazumder et al., 2011).

### 2.5.3 Evaluation in real vs. synthetic effluent treatment

In many cases, modified materials displayed similar performances when tested with real effluents compared to tests performed on synthetic effluents. Synthetic zeolite NaP1 (Álvarez-Ayuso et al., 2003) showed almost similar sorption capacities towards Zn, Cr, and Ni in a synthetic solution as compared to a real electroplating wastewater. Chrome and bronze electroplating wastewaters were treated with activated alumina (Mazumder et al., 2011) and acid-pretreated bivalve mollusk shells (Liu et al., 2009). Eggshell membranes were employed to recover several metals from electroplating wastewaters in column testing. Some metals were recovered more effectively (Au 98%, Ag 97%, and Co 94%) than others (Ni 4% and Zn 3%) (Ishikawa et al., 2002).

CND (pH 6.2) was successfully treated with synthetic zeolite-P, which was prepared from solid residues resulting from the treatment of real AMD with coal fly ash (Vadapalli et al., 2010). CND samples from two active mine sites in Abitibi-Témiscamingue region, Québec, Canada, were treated with modified wood ash by alkaline fusion followed by hydrothermal synthesis. Within 2 h of contact, > 99% Mn and Ni, and > 93% of Zn were removed from initial concentrations of 4.16, 3.7, and 9.1 mg/L, respectively (Calugaru et al., 2017a). Moreover, Zn from CND (pH 7.8) was treated with hydrous ferric oxide pellets prepared from wastes from coal mine water treatment. The designed pilot-scale treatment system was found to be substantially more effective for Zn removal than several alternative passive units (e.g., pilot-scale aerobic wetland, pilot-scale anoxic limestone drain, subsurface flow wetland) (Mayes et al., 2009).

Well water from the Delicias-Meoqui region of Chihuahua, Mexico, which contained 0.311 mg/L As, was efficiently treated with an iron-doped activated carbon (94% As removal) (Fierro et al., 2009). A groundwater sample collected from Ram Nagar, Kolkata (West Bengal, India), was treated with tea fungal biomass impregnated with FeCl<sub>3</sub>. The As (III) was completely removed (1.3 mg/L), and 77% of 0.9 mg/L As (V) was treated (Murugesan et al., 2006).

### 2.5.4 Applicability in active, semi-passive, and passive treatment

Contaminated effluents can be treated using active, semi-passive, or passive treatment technologies. Active technologies require the construction of costly infrastructures, and regular maintenance, operation, and monitoring. In contrast, passive technologies employ low-cost materials and involve chemical (e.g., precipitation, ion exchange, chemisorption) and biological

(e.g., oxydo-reduction, bioassimilation), naturally occurring processes to remove metals. Moreover, passive technologies are accepted as long-term restoration methods (Warrender et al., 2011; Hengen et al., 2014; Skousen et al., 2017).

Several modified materials (e.g., charred dolomite, fly ash zeolites, modified bark) were successfully evaluated for both active and passive water treatment (Czurda and Haus, 2002; Walker et al., 2005; Vadapalli et al., 2012). However, in most of the treatment systems, the effluent flows through the treating filter. In contrast, most of the studies on modified materials performed only batch laboratory testing to evaluate metal removal capacity and kinetics. There are only few studies available on semi-pilot, pilot, and field-scale treatment systems.

Several modified materials were found to be effective in removing metals and metalloids in mini column testing (2 to 75 ml), including fly ash zeolites (Shah et al., 2013; Belviso et al., 2014), thermally activated dolomite (Mamchenko et al., 2008; Ivanets et al., 2014), polyacrylic acid grafted sawdust (Geay et al., 2000), chitosan-coated activated alumina (Boddu et al., 2008), eggshell membranes (Ishikawa et al., 2002), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-treated biochar (Xue et al., 2012), and ferric-activated carbon (Zhang et al., 2007). Shaken batch reservoirs or percolation through columns were employed at the semi-pilot plant scale (500 L) to evaluate modified bark (Gaballah and Kilbertus, 1998), while pilot-scale trials (1000 L) were successfully conducted with modified bark (Gaballah and Kilbertus, 1998), or pelletized hydrous ferric oxide recovered from coal mine water treatment (Mayes et al., 2009). Reactive barriers incorporating fly ash zeolites were conceived for in situ groundwater remediation and for cleaning up in situ contaminated aquifers (Czurda and Haus, 2002).

In the case of passive treatment systems, variable flow and charge of contaminants resulting from changes in climatic conditions (e.g., temperature, rain, snowmelt) might be challenging for their consistent performance (Mayes et al., 2009). However, chemical and biochemical passive treatment systems are promising for surface contaminated mine effluents, and for in situ groundwater remediation, allowing at the same time the reuse of waste materials (Czurda and Haus, 2002; Warrender et al., 2011; Song et al., 2012). As a leading example, permeable reactive barriers use zeolites and activated carbon to treat several contaminants (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Tc, U, Zn) over 5 to 10 years with very low cost (routine compliance and monitoring).



## 2.6 Conclusion and research needs

Many anthropogenic and natural processes release contaminants into the environment. The design of water treatment systems considers effluent- (e.g., contamination level and flow, metals and metalloids speciation according to the pH) and site-specific particularities (climate, topography, readily available low-cost materials). To address this problem, various underutilized natural and industrial materials and wastes can be converted or recycled, using simple procedures, into effective sorbents for metals and metalloids removal from contaminated waters. However, most of the studies performed thus far have been conducted mainly at the laboratory scale. Studies focused on parameter optimization to enhance a sorbent's yield, quality, and effectiveness, while sorption behavior was investigated in batch testing. Often, only batch testing is performed, whereas semi-pilot-, pilot-, and factory/field-scale production and employment of the modified sorbents are scarce. Metal and metalloid removal mechanisms by modified materials are complex and intensively studied as they influence the stability and leaching of contaminants and, therefore, sorbent regeneration. However, metal recovery, the sorbent, and the treated water reuse are not investigated in most published studies. Moreover, many studies consider synthetic solutions, which is appropriate from a theoretical point of view, but not realistic for final applications of the research findings. In the present context, issues with both the raw material (e.g., depletion, extraction cost, and pollution) and transportation (e.g., greenhouse gas emission, cost, and combustible depletion, extraction, conversion, and pollution) should be considered.

Metal recovery, water recycling, and sorbent reuse lower water treatment costs and ensure responsible management of resources. Moreover, waste valorization eliminates disposal concerns, while metals recovery limits leaching potential. Some developments, which have been mentioned in the literature, encourage the gradual replacement of traditional treatment technologies and products with novel, environmental friendly ones. Since most studies were performed at the laboratory scale, further research is needed to transfer to field-scale treatment technologies. New (sellable) products could be developed based on both the sorbent and recovered metals/metalloids. Cost evaluations and life-cycle analyses should supply useful information in favor or against new treatment technologies. Locally available natural and residual materials still need to be evaluated for the treatment of specific wastewater. However, contaminant speciation, ionic competition, and

mechanisms of metals removal should guide materials modification and evaluation of treatment performances.

## 2.7 Funding

This research was funded by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the College of Abitibi-Témiscamingue, the industrial partners of CTRI, including Régénération, Iamgold Corporation, Hecla Québec, Canadian Malartic Mine, Technosub, and Organisme Bassin Versant du Témiscamingue, as well as the industrial partners of RIME-UQAT-Polytechnique Montréal, including Agnico-Eagle, Glencore, and Rio Tinto.

## 2.8 References

- Acheampong, M.A., Meulepas, R.J.W., Lens, P.N.L., 2010. Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 590-613.
- Adams, W.M., 2006. The future of sustainability: Re-thinking Environment and Development in the twenty-first century. Report, IUCN Renowned Thinkers Meeting, 29-31 January 2006.
- Adnani, M.E., Plante, B., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouzahzah, H., 2016. Tailings weathering and arsenic mobility at the abandoned Zgounder silver mine, Morocco. *Mine Water Environ.*, 35:508-524.
- Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2014. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. *J. Environ. Manage.* 146, 444-450.
- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Yoshizawa, S., Sumida, H., Watanabe, M., 2015. Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells. *J. Environ. Manage.* 150, 103-110.
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Res.* 37, 4855-4862.
- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *J. Environ. Sci.* 23, 1989-1998.

- Ansone, L., Klavins, M., Viksna, A., 2013. Arsenic removal using natural biomaterial-based sorbents. *Environ. Geochem. Health* 35, 633-642.
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and Kinetics. *J. Hazard. Mater.* 141, 77-85.
- Aryal, M., Ziagova, M., Liakopoulou-Kyriakides, M., 2010. Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus*. *Chem. Eng. J.* 162, 178-185.
- Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewaters. *Arabian J. Chem.* 4, 361-377.
- Bediako, J.K., Wei, W., Kim, S., Yun, Y.-S., 2015. Removal of heavy metals from aqueous phases using chemically modified waste Lyocell fiber. *J. Hazard. Mater.* 299, 550-561.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., 2011. A review of biochars, potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.* 159, 3269-3282.
- Belviso, C., Cavalcante, F., Fiore, S., 2010. Synthesis of zeolite from Italian coal fly ash: Differences in crystallization temperature using seawater instead of distilled water. *Waste Manage.* 30, 839-847.
- Belviso, C., Cavalcante, F., Di Gennaro, S., Lettino, A., Palma, A., Ragone, P., Fiore, S., 2014. Removal of Mn from aqueous solution using fly ash and its hydrothermal synthetic zeolite. *J. Environ. Manage.* 137, 16-22.
- Biçak, N., Sherrington, D.C., Senkal, B.F., 1999. Graft copolymer of acrylamide onto cellulose as mercury selective sorbent. *React. Funct. Polym.* 41, 69-76.
- Biswas, B.K., Inoue, J.-I., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., 2009. Effective removal and recovery of antimony using metal-leaded saponified orange waste. *J. Hazard. Mater.* 172, 721-728.
- Boßelmann, F., Romano, P., Fabritius, H., Raabe, D., Eppele, M., 2007. The composition of the exoskeleton of two crustacea: The American lobster *Homarus americanus* and the edible crab *Cancer pagurus*. *Thermochim. Acta* 463, 65-68.

- Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., Haasch, R., 2008. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Res.* 42, 633-642.
- Bolton, M., Beckie, R., 2011. Aqueous and mineralogical analysis of arsenic in the reduced, circumneutral groundwater and sediments of the lower Fraser River delta, British Columbia, Canada. *Appl. Geochem.* 26, 458-469.
- Bondu, R., Cloutier, V., Rosa, E., Benzaazoua, M., 2016. A review and evaluation of the impact of climate change on geogenic arsenic in groundwater from fractured bedrock aquifers. *Water Air Soil Pollut.* 226:23.
- Bright, D.A., Sandys, N., 2015. Beyond ML/ARD: the many faces of neutral mine drainage in the context of mine closure. *Mine Closure*, June 1-3, 2015, Vancouver, BC, Canada, 10p.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2016. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *J. Hazard. Mater.* 310, 48-55.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2017a. Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash. *J. Environ. Sci. Health A* 52, 117-126.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Zagury, G.J., 2017b. Treatment of metals and metalloids in neutral mine effluents using modified materials. *The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Land Reclamation and Ecological Restoration (LRER)*, October 20-23, 2017, Xi'an, China, 12p.
- Calugaru, I.L., Genty, T., Neculita, C.M., 2018. Treatment of manganese in acid and neutral mine drainage using modified dolomite. *Int. J. Environ. Impacts* 1(4), 1-11.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11-41.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., Dempsey, B.A., 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res.* 41, 1851-1858.

- Chen, Z., Pan, X., Chen, H., Guan, X., Lin, Z., 2016. Biomineralization of Pb(II) into Pb-hydroxyapatite induced by *Bacillus cereus* 12-2 isolated from Lead-Zinc mine tailings. J. Hazard. Mater. 301, 531-537.
- Cheng, H., Zhou, T., Li, Q., Lu, L., Lin, C., 2014. Anthropogenic chromium emissions in China from 1990 to 2009. PLOS ONE 9(2):e87753.
- Chowdhury, U.K., Biswas, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Mandal, B.K., Basu, G.C., Chanda, C.R., Lodh, D., Saha, K.C., Mukherjee, S.K., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2000. Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India. Environ. Health Persp. 108, 393-397.
- Cortes-Maramba, N., Reyes, J.P., Francisco-Rivera, A.T., Akagi, H., Sunio, R., Panganiban, L.C., 2006. Health and environmental assessment of mercury exposure in a gold mining community in Western Mindanao Philippines. J. Environ. Manage. 81, 126-134.
- Czurda, K.A., Haus, R., 2002. Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation. Appl. Clay Sci. 21, 13-20.
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E., 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere 56, 91-106.
- Dima, J.B., Sequeiros, C., Zaritzky, N.E., 2015. Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes. Chemosphere 141, 100-111.
- Dong, X., Ma, L.Q., Li, Y., 2011. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. J. Hazard. Mater. 190, 909-915.
- Eiche, E., Neuman, T., Berg, M., Weinman, B., Geen, A., Norra, S., Berner, Z., Trang, P.T.K., Viet, P.H., Stüben, D., 2008. Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentrations in a village on the Red River delta, Vietnam. Appl. Geochem. 23, 3143-3154.
- El-Shafey, E.I., 2007. Removal of Se(IV) from aqueous solution using sulfuric acid-treated peanut shell. J. Environ. Manage. 84, 620-627.

- Favara, P., Gamlin, J., 2017. Utilization of waste materials, non-refined materials, and renewable energy in in situ remediation and their sustainability benefits. *J. Environ. Manage.* 204, 730-737.
- Fierro, V., Muñiz, G., Gonzalez-Sánchez, G., Ballinas, M.L., Celzard, A., 2009. Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *J. Hazard. Mater.* 168, 430-437.
- Fiol, N., Villaescusa, I., 2009. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* 7, 79-84.
- Frau, F., Medas, D., Da Pelo, S., Wanty, R.B., Cidu, R., 2015. Environmental effects on the aquatic system and metal discharge to the Mediterranean Sea from a near-neutral zinc-ferrous sulfate mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 226:55.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407-418.
- Gaballah, I., Kilbertus, G., 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *J. Geochem. Explor.* 62, 241-286.
- Geay, M., Marchetti, V., Clément, A., Loubinoux, B., Gérardin, P., 2000. Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdust bearing polyacrylic acid chains. *J. Wood Sci.* 46, 331-333.
- Genç-Fuhrman, H., Wu, P., Zhou, Y., Ledin, A., 2008. Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent. *Desalination* 226, 357-370.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ.* 31, 273–286.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2017. Efficiency of iron removal during the treatment of highly contaminated acid mine drainage in biochemical reactors. *Water Sci. Technol.* 76(7), 1833-1843.

- Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Shahhosseini, S., Asadollahzadeh, M., 2013. Characterization of Ag(I), Co(II) and Cu(II) removal process from aqueous solutions using dolomite powder. *Korean J. Chem. Eng.* 30, 172-180.
- Gheju, M., Balcu, I., Enache, A., Flueraș, A., 2017. A kinetic approach on hexavalent chromium removal with metallic iron. *J. Environ. Manage.* 203, 937-941.
- González-Muñoz, M.J., Rodríguez, M.A., Luque, S., Alvarez, J.R., 2006. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination* 200, 742-744.
- Griggs, D., Stafford-Smith, M., Gaffney, O., Rockström, J., Öhman, M.C., Shyamsundar, P., Steffen, W., Glaser, G., Kanie, N., Noble, J., 2013. Sustainable development goals for people and planet. *Nature* 495, 305-307.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., 2008. Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *J. Geochem. Explor.* 97, 1-20.
- Hengen, T.J., Squillace, M.K., O'Sullivan, A.D., Stone, J.J., 2014. Life cycle assessment analysis of active and passive acid mine drainage treatment technologies. *Resour. Conserv. Recy.* 86, 160-167.
- Heviánková, S., Bestová, I., Kyncl, M., 2014. The application of wood ash as a reagent in acid mine drainage treatment. *Miner. Eng.* 56, 109-111.
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Res.* 91, 156-173.
- Hui, K.S., Chao, C.Y.H., Kot, S.C., 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *J. Hazard. Mater.* 127, 89-101.
- Hwang, T., Neculita, C.M., 2013. In situ immobilization of heavy metals in severely weathered tailings amended with food waste-based compost and zeolite. *Water Air Soil Pollut.* 224:1388.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanapallil, P., Cao, X., 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresour. Technol.* 110, 50-56.

- Ishikawa, S., Suyama, K., Arihara, K., Itoh, M., 2002. Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane. *Bioresour. Technol.* 81, 201-206.
- Ivanets, A.I., Shashkova, I.L., Kitikova, N.V., Drozdova, N.V., 2014. Extraction of Co(II) ions from aqueous solutions with thermally activated dolomite. *Russ. J. Appl. Chem.* 87, 270-275.
- Izidoro, J., Fungaro, D.A., Abbott, J., Wang, S., 2013. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel* 103, 827-834.
- Jha, V.K., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K., MacKenzie, K.J.D., 2006. Effect of grinding and heating on  $\text{Ni}^{2+}$  uptake properties of waste paper sludge. *J. Environ. Manage.* 80, 363-371.
- Jha, V.K., Matsuda, M., Miyake, M., 2008. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . *J. Hazard. Mater.* 160, 148-153.
- Jha, V.K., Nagae, M., Matsuda, M., Miyake, M., 2009. Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems. *J. Environ. Manage.* 90, 2507-2514.
- Johnson, D.B., 2014. Recent developments in microbiological approaches for securing mine wastes and for recovering metals from mine waters. *Minerals* 4, 279-292.
- Kocaoba, S., 2007. Comparaison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 147, 488-496.
- Kołodzyńska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapiński, W., Hubicki, Z., 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem. Eng. J.* 197, 295-305.
- Kuan, W.-H., Lo, S.-L., Wang, M.K., Lin, C.-F., 1998. Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminium-oxide-coated sand. *Water Res.* 32, 915-923.
- Kučerová, G., Majzlan, J., Lalinská-Voleková, B., Radková, A., Bačík, P., Michňová, J., Šottník, P., Jurkovič, L., Klimko, T., Steininger, R., Göttlicher, J., 2014. Mineralogy of neutral mine drainage in the tailings of siderite-Cu ores in Eastern Slovakia. *Can. Mineral.* 52, 779-798.



- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Abhinaya, R.V., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Sivanesan, S., 2012. Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste. *Clean-Soil, Air, Water* 40, 188-197.
- Lata, S., Singh, P.K., Samadder, S.R., 2015. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 1461-1478.
- Lee, H., Kim, D., Kim, J., Ji, M.-K., Han, Y.-S., Park, Y.-T., Yun, H.-S., Choi, J., 2015. As(III) and As(V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads. *J. Hazard. Mater.* 292, 146-154.
- Lee, J.Y., Choi, J.C., Yi, M.J., Kim, J.W., Cheon, J.Y., Choi, Y.K., Choi, M.J., Lee, K.K., 2005. Potential groundwater contamination with toxic metals in and around an abandoned Zn mine, Korea. *Water Air Soil Pollut.* 165, 167-185.
- Lindsay, M.B.J., Condon, P.D., Jambor, J.L., Lear, K.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2009. Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage. *Appl. Geochem.* 24, 2212-2221.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochem.* 57, 157-177.
- Li, P., Feng, X.B., Qiu, G.L., Shang, L.H., Li, Z.G., 2009. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *J. Hazard. Mater.* 168, 591-601.
- Liu, Y., Sun, C., Xu, J., Li, Y., 2009. The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 168, 156-162.
- Liu, Z., Zhang, F.-S., Sasai, R., 2010. Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chem. Eng. J.* 160, 57-62.
- Loukidou, M.X., Kostas, A.M., Zouboulis, A.I., Liakopoulou-Kyriakidou, M., 2003. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Res.* 37, 4544-4552.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., Qiu, R., 2012. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.* 46, 854-862.

- Mamchenko, A.V., Kiy, N.N., Chernova, L.G., Misochka, I.V., 2008. The investigation of the impact of the modification methods of natural dolomite on water demanganisation. *J. Water Chem. Technol.* 30, 191-196.
- Mayes, W.M., Potter, H.A.B., Jarvis, A.P., 2009. Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *J. Hazard. Mater.* 162, 512-520.
- Mazumder, D., Ghosh, D., Bandyopadhyay, P., 2011. Treatment of electroplating wastewaters by adsorption technique. *Int. J. Civ. Environ. Eng.* 32, 101-110.
- MEND (Mine Environment Neutral Drainage), 2014. Study to identify BATEA for the management and control of effluent quality from mines. MEND Report 3.50.1, prepared by K. Pouw, K. Campbell, L. Babel, HATCH, ON, Canada, 614p.
- Ministry of Justice, 2015. Metal Mining Effluent Regulations (SOR/2002-222), Government of Canada. <http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2002-222/>
- Mishra, T., Tiwari, S.K., 2006. Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *J. Hazard. Mater.* 137, 299-303.
- Miyake, M., Tamura, C., Matsuda, M., 2002. Resource recovery of waste incineration fly ash: synthesis of zeolites A and P. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1873-75.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Colloid Interface Sci.* 310, 57-73.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman Jr., C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 191-202.
- Mondal, P., Balomajumder, C., Mohanty, B., 2007. A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing groundwater using  $\text{Fe}^{3+}$ -impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperature. *J. Hazard. Mater.* 144, 420-426.

- Mouzourakis, E., Georgiou, Y., Louloudi, M., Konstantinou, I., Deligiannakis, Y., 2017. Recycled-tire pyrolytic carbon made functional: A high-arsenite [As(III)] uptake material PyrC<sub>350</sub><sup>®</sup>. *J. Hazard. Mater.* 326, 177-186.
- Murugesan, G.S., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., 2006. Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass. *Bioresour. Technol.* 97, 483-487.
- Musyoka, N.M., Petrik, L.F., Balfour, G., Gitari, W.M., Hums, E., 2011. Synthesis of hydroxyl sodalite from coal fly ash using waste industrial brine solution. *J. Environ. Sci. Health A* 46, 1-9.
- Musyoka, N.M., Petrik, L.F., Fatoba, O.O., Hums, E., 2013. Synthesis of zeolites from coal fly ash using mine waters. *Miner. Eng.* 53, 9-15.
- Nascimento, M., Soares, P.S.M., Souza, V.P., 2009. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel* 88, 1714-1719.
- Naser, H.A., 2013. Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review. *Marine Poll. Bull.* 72, 6-13.
- Neculita, C.M., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Appl. Geochem.* 23, 3545-3560.
- Niu, C.H., Volesky, B., Cleiman, D., 2007. Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells. *Water Res.* 41, 2473-2478.
- Nodwell, M., Kratochvil, D., 2012. Sulphide precipitation and ion exchange technologies to treat acid mine drainage. 9th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), May 20-26, 2012, Ottawa, ON, Canada, 7p.
- Nordstrom, K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 6709-6724.
- Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N., 2004. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.* 27, 555-564.

- Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M., 2002. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chem.* 4, 555-557.
- Pan, S.-C., Lin, C.-C., Tseng, D.-H., 2003. Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. *Resour. Conserv. Recy.* 39, 79-90.
- Parviainen, A., Lindsay, M.B.J., Pérez-López, R., Gibson, B.D., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Loukola-Ruskeeniemi, K., 2012. Arsenic attenuation in tailings at a former Cu-W-As mine, SW Finland. *Appl. Geochem.* 27, 2289-2299.
- Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S., Parlayici, Ş., 2009. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ion on dolomite powder. *J. Hazard. Mater.* 167, 1044-1049.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., Biesinger, M.C., Pratt, A.R., 2010. Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Appl. Geochem.* 25, 1830-1844.
- Plante, B., Benzaazoua, M., Bussière, B., 2011. Predicting geochemical behaviour of waste rock with low acid generation potential using laboratory kinetic tests. *Mine Water Environ.* 30, 2-21.
- Prasad, M., Tzortzakis, N., Mc Daniel, N., 2017. Chemical characterization of biochar and assessment of the nutrient dynamics by means of preliminary plant growth tests. *J. Environ. Manage.* (doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.020).
- Qiu, W., Zheng, Y., 2009. Removal of lead, copper, nickel, cobalt and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chem. Eng. J.* 145, 483-488.
- Querol, X., Moreno, N., Umaña, J.C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., Plana, F., 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal. Geol.* 50, 413-423.
- Rakotonimaro, T., Neculita, C.M., Bussiere, B., Zagury, G.J., 2016. Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pretreatment of ferriferous acid mine drainage. *Appl. Geochem.* 73, 13-23.
- Rakotonimaro, T., Neculita, C.M., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2017a. Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 73-91.

- Rakotonimaro, T., Neculita, C.M., Bussiere, B., Zagury, G.J., 2017b. Comparative column testing of three reactive mixtures for the bio-chemical treatment of iron-rich acid mine drainage. *Miner. Eng.* 111, 79-89.
- Reed, B.E., Vaughan, R., Jiang, L., 2000. As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *J. Environ. Eng.* 126, 869-873.
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J.L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.* 109, 61-69.
- Robinson-Lora, M.A., Brennan, R.A., 2011. Anaerobic precipitation of manganese and co-existing metals in mine impacted water treated with crab shell-associated minerals. *Appl. Geochem.* 26, 853-862.
- Salameh, Y., Al-Lagtah, N., Ahmad, M.N.M., Allen, S.J., Walker, G.M., 2010. Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents. *Chem. Eng. J.* 160, 440-446.
- Salameh, Y., Albadarin, A.B., Allen, S.J., Walker, G., Ahmad, M.N.M., 2015. Arsenic (III, V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimisation and batch studies. *Chem. Eng. J.* 259, 663-671.
- Saliba, R., Gauthier, H., Gauthier, R., 2005. Adsorption of heavy metal ions on virgin and chemically-modified lignocellulosic materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* 23, 313-322.
- Sandy T., DiSante, C., 2010. Review of available technologies for the removal of selenium from water, prepared for North American Metals Council.
- Sapsford, D.J., 2013. New perspectives on the passive treatment of ferruginous circumneutral mine waters in the UK. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7827-7836.
- Sasaki, T., Iizuka, A., Watanabe, M., Hongo, T., Yamasaki, A., 2014. Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. *Waste Manage.* 34, 1829-1835.
- Setyono, D., Valiyaveetil, S., 2016. Functionalized paper – A readily accessible adsorbent for removal of dissolved heavy metal salts and nanoparticles from water. *J. Hazard. Mater.* 302, 120-128.

- Shah, B.A., Patel, H.D., Shah, A.V., 2011. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of basic dye from aqueous solutions by zeolite synthesized from bagasse fly ash. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 30, 549-557.
- Shah, B.A., Mistry, C.B., Shah, A.V., 2013. Sequestration of Cu(II) and Ni(II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetic and column dynamics. *Chem. Eng. J.* 220, 172-184.
- Shin, E.W., Rowell, R.M., 2005. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. *Chemosphere* 60, 1054-1061.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M., Kleinmann, R.L., 2017. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 36, 133-153.
- Song, H., Yim, G.-J., Ji, S.-W., Neculita, C.M., Hwang, T., 2012. Pilot-scale passive bioreactors for the treatment of acid mine drainage: Efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal. *J. Environ. Manage.* 111, 150-158.
- Stantec Consulting Ltd., 2004. Review of water quality issues in neutral pH drainage: examples and emerging priorities for the mining industry in Canada. MEND Report 10.1, prepared by Stantec Consulting Ltd., Brampton, ON, Canada, 58p.
- Stefaniak, E., Dobrowolski, R., Staszczuk, P., 2000. On the adsorption of chromium(VI) ions on dolomite and 'dolomitic sorbents'. *Adsorpt. Sci. Technol.* 18, 107-115.
- Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, 287p.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. EPA 542-R-14-001, 94p.
- Vadapalli, V.R.K., Gitari, W.M., Ellendt, A., Petrik, L.F., Balfour, G., 2010. Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilization in mine-water remediation. *S. Afr. J. Sci.* 106, 7p.

- Vadapalli, V.R.K., Gitari, M.W., Petrik, L.F., Etchebers, O., Ellendt, A., 2012. Integrated acid mine drainage management using fly ash. *J. Environ. Sci. Health., A.* 47, 60-69.
- Walker, G.M., Hanna, J.-A., Allen, S.J., 2005. Treatment of hazardous shipyard wastewater using dolomitic sorbents. *Water Res.* 39, 2422-2428.
- Wang, C., Li, J., Sun, X., Wang, L., Sun, X., 2009. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *J. Environ. Sci.* 21, 127-136.
- Wang, J., Chen, C., 2014. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresour. Technol.* 160, 129-141.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E., He, F., 2017. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. *J. Hazard. Mater.* 322, 172-181.
- Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M., 2008. Removal of metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 3935-3948.
- Warrender, R., Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Florence, K.M., Brown, A.R., Sapsford, D.J., Howell, R.J., Dey, M., 2011. Field trials of low-cost reactive media for the passive treatment of circum-neutral metal mine drainage in Mid-Wales, UK. *Mine Water Environ.* 30, 82-89.
- Westholm, L.J., Repo, E., Sillanpää, M., 2014. Filter materials for metal removal from mine drainage – a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 9109-9128.
- Wilson, N.J., Craw, D., Hunter, K., 2004. Contribution of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand. *J. Chem. Explor.* 84, 127-139.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., 2013. Comparison of rice husk – and dairy manure – derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere* 92, 955-961.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A.R., 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column test. *Chem. Eng. J.* 200-202, 673-680.

- Zhang, N., Lin, L.-S., Gang, D., 2008. Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents. *Water Res.* 42, 3809-3816.
- Zhang, Q.L., Lin, Y.C., Chen, X., Gao, N.Y., 2007. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *J. Hazard. Mater.* 148, 671-678.
- Zhang, W., Singh, P., Paling, E., Delides, E., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Miner. Eng.* 17, 517-524.
- Zhang, W., Zheng, J., Zheng, P., Tsang, D.C.W., Qiu, R., 2015. Sludge-derived biochars for arsenic (III) immobilization: effects of solution chemistry on sorption behavior. *J. Environ. Qual.* 44, 1119-1126.



## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

La méthodologie générale du présent projet de doctorat comprend les étapes suivantes :

- Revue de littérature;
- Recherche des matériaux afin de traiter efficacement et à faible coût le Ni, le Zn, l'As et le Sb;
- Caractérisation initiale des matériaux;
- Modification des matériaux;
- Caractérisation des matériaux modifiés;
- Essais en batch;
- Essais en colonne;
- Essais de récupération du Ni et du Zn;
- Analyse technico-économique.

La revue de littérature a permis de cibler :

- ✓ Les contaminants problématiques pour la région de l'Abitibi-Témiscamingue, soit le Ni, le Zn, l'As et le Sb;
- ✓ Les matériaux largement disponibles et facilement accessibles à faible coût, soit la dolomite, la cendre de bois et le biochar;
- ✓ Les modifications faciles à réaliser à l'échelle industrielle et à faible coût;
- ✓ Les méthodes de caractérisation des matériaux;
- ✓ La méthodologie d'évaluation des matériaux en essais en batch et en colonne, ainsi que les modèles mathématiques et la modélisation géochimique afin d'interpréter les données expérimentales;
- ✓ Les données nécessaires afin de positionner les résultats obtenus lors de la présente recherche par rapport à la connaissance existante.

La revue exhaustive de la littérature a permis la publication du premier article de doctorat, intitulé «Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials» publié en 2018 dans le *Journal of Environmental Management*. Cet article consitue le Chapitre 2 de la présente thèse.

Une autre conclusion très importante ressortie de la revue de la littérature concerne l'emploi du biochar greffé de Fe pour le traitement de l'As et du Sb et l'emploi de la dolomite mi-calcinée pour le traitement du Ni et du Zn. Le Fe sous la forme d'oxydes / hydroxydes est réputé pour le traitement des oxyanions, mais aussi pour la sorption des cations métalliques. Cependant, la complexité de sa préparation suggère un matériau cher à produire, donc une meilleure utilisation sera envisageable pour le traitement des contaminants plus difficile à traiter, pour lesquels il existe moins d'options efficaces. En même temps, les cendres étant modifiées selon une méthodologie de fabrication des zéolites, leur capacité élevée de traitement des cations était prévisible. Pour ce qui est de la dolomite mi-calcinée, elle est documentée pour le traitement des cations, mais aussi pour le traitement de l'As. Cependant, selon la littérature, son efficacité est moindre comparativement aux matériaux greffés de Fe.

La recherche des matériaux a été réalisée afin de localiser plusieurs fournisseurs potentiels pour chacun des matériaux, afin de pallier aux éventuels problèmes de rupture de stock et aussi afin de permettre aux bénéficiaires d'obtenir le matériau nécessaire au meilleur coût selon le prix et la proximité des fournisseurs (qui influence les coûts de transport). Pour la cendre de bois, la cendre de Boralex a été offerte gratuitement par l'entreprise située à Senneterre, coûts de transport à assumer par l'utilisateur, alors que la cendre de Wood Ash Industries est vendue par l'entreprise située à KirkLand Lake, coûts de transport à assumer par l'utilisateur, également. Les deux types de cendres ont été modifiées et testées dans le cadre de ce projet.

Une caractérisation des matériaux avant et après leur modification a été effectuée selon les objectifs suivants :

- ✓ Déterminer des paramètres pouvant affecter (voir diminuer) le rendement de fabrication des matériaux modifiés, tels que : taux d'humidité, matière organique, etc.;
- ✓ Valider la modification;
- ✓ Évaluer les propriétés de surface;
- ✓ Identifier des pistes afin d'expliquer les mécanismes d'enlèvement des contaminants, la possibilité de récupération des métaux et la régénération / stabilité des matériaux saturés.

La caractérisation de la dolomite et des cendres est disponible dans le mémoire de maîtrise : Calugaru, Iuliana Laura (2014). *Modification des matériaux naturels et des résidus industriels et*

*application à la rétention des métaux du drainage minier*. Mémoire de maîtrise, Institut de Recherche en Mines et en Environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, 135 p. Aussi dans les articles :

Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Bussière, B, Potvin, R (2016) « Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral mine drainage » *Journal of Hazardous Materials*, 310:48-55.

Calugaru, IL, Neculita, CM, Genty, T, Bussière, B, Potvin, R (2017) « Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash » *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52:117–126.

La caractérisation du biochar est présentée dans le Chapitre 4 de la thèse, ainsi que dans l'AnnexeB.

La modification des matériaux a inclus les étapes suivantes :

- ✓ Élaboration des protocoles;
- ✓ Validation des protocoles lors d'expérimentations en laboratoire;
- ✓ Analyses de caractérisation afin de valider la modification (exemple, XRF pour le pourcentage de Fe greffé sur le biochar).

Les détails de la modification de la dolomite et des cendres sont disponibles dans le mémoire de maîtrise et dans les articles Calugaru et al. (2016, 2017) indiqués à la page précédente. Les détails de la modification du biochar sont présentés dans le Chapitre 4 de la thèse, ainsi que dans l'AnnexeB.

Les essais en batch ont inclus les étapes suivantes :

- ✓ Élaboration des protocoles;
- ✓ Expérimentation en laboratoire - isothermes de sorption;
- ✓ Expérimentation en laboratoire - cinétiques de sorption;
- ✓ Modélisation des données des isothermes de sorption selon les modèles mathématiques Langmuir et Freundlich;
- ✓ Modélisation des données des cinétiques de sorption selon les modèles mathématiques de cinétique d'ordre 1, d'ordre 2 et d'ordre 2 chimisorption;
- ✓ Modélisation Vminteq.

Les détails, les résultats, ainsi que l'interprétation de ces travaux se trouvent dans le mémoire de maîtrise et dans les articles Calugaru et al. (2016, 2017) pour la dolomite et les cendres, et dans le Chapitre 4 de la thèse, ainsi que dans l'Annexe B pour le biochar.

En complément d'information, les concentrations en Ni, en Zn, en As et en Sb ont été choisies dans le but de saturer les matériaux, surtout les matériaux modifiés. La modélisation des données expérimentales des essais des isothermes de sorption et des cinétiques de sorption visait surtout à obtenir de l'information nécessaire afin d'établir les paramètres des essais avec écoulement (en colonnes) : TRH, débit, masse des matériaux, etc.

Les essais en colonnes ont inclus les étapes suivantes :

- ✓ Élaboration des protocoles;
- ✓ Mise en place des colonnes;
- ✓ Suivi des colonnes;
- ✓ Modélisation des données.

Les détails, les résultats, ainsi que l'interprétation de ces travaux se trouvent dans le Chapitre 4 de la thèse, ainsi que dans l'Annexe B, pour le biochar, et dans le Chapitre 5 de la thèse, ainsi que dans l'Annexe C, pour la dolomite et les cendres.

En complément d'information, les concentrations en Ni et en Zn, ont été choisies dans le but de saturer les matériaux modifiés en colonne, dans un intervalle de temps raisonnable (4 mois). Aussi, le but était de mettre en évidence les performances de traitement des matériaux modifiés comparativement aux matériaux d'origine. Pour l'effluent synthétique contaminé en As et en Sb, la concentration de 1 mg/L a été inspirée des concentrations en As présent dans des effluents réels de la région de l'Abitibi-Témiscamingue. De plus, dans la littérature, quand un effluent synthétique bi-composant est évalué, généralement, les concentrations des deux contaminants sont égales.

Les essais de récupération du Ni et du Zn ont inclus les étapes suivantes :

- ✓ Élaboration des protocoles;
- ✓ Expérimentation en laboratoire;
- ✓ Modélisation des données.

Le but de ces essais était de réaliser la récupération des métaux et la régénération des matériaux afin de réutiliser la dolomite mi-calcinée et les cendres de bois modifiées. De plus, les résultats des essais ont apporté des informations supplémentaires quant aux mécanismes d'enlèvement des contaminants.

Les détails, les résultats, ainsi que l'interprétation de ces travaux se trouvent dans le Chapitre 5 de la thèse, ainsi que dans l'Annexe C.

L'analyse technico-économique a inclus les étapes suivantes :

Élaboration du modèle cadre

Adaptation du modèle / matériau / contaminant

Analyse de données

Identification des pistes d'amélioration (technico-économique) des coûts

Les détails, les résultats, ainsi que l'interprétation de ces travaux se trouvent dans le Chapitre 6 de la thèse, ainsi que dans l'Annexe D.

## CHAPITRE 4    ARTICLE 2 : REMOVAL EFFICIENCY OF AS (V) AND SB (III) IN CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE BY FE-LOADED BIOCHAR

Cet article a été publié dans la revue *Environmental Science and Pollution Research* en février 2019.

### 4.1 Abstract

Performance of raw and two Fe-loaded biochars, produced either by evaporation (E-product, 26.9% Fe) or precipitation (P-product, 12.6% Fe), was evaluated in batch and column testing for As (V) and Sb (III) removal from contaminated neutral drainage (CND). Batch testing results showed that sorption capacity of the E-product tripled for As (V) and quintupled for Sb (III), whereas for the P-product it doubled for both contaminants, relative to the raw biochar. Moreover, As (V) removal by the E-product reached 90% in less than 8h, for initial concentrations up to 50 mg/L. In column testing, the E-product efficiently treated the influent [pH 6; 1 mg/L As (V)] for more than 286 days. The pH of the final effluent was within the legally allowed limits (6 - 9.5) while less than 0.3 mg/L Fe leached-out. Based on these findings, Fe-loaded biochar by evaporation (E-product) seems promising for As (V) treatment in CND.

**Key words:** neutral mine drainage, sorption, Fe-loaded biochar, batch and column testing

### 4.2 Introduction

Antimony (Sb) and arsenic (As) are commonly found in mine waters worldwide, the highest concentrations (e.g. 171 mg As /L, pH = 6.9-9.1, Ordoñez et al., 2014; 55 mg Sb /L, pH = 6-8.5, Ashley et al., 2003) being often associated to mine waters from Au, Hg and Sb mining (Larios et al., 2012; Li et al., 2017; Ondrejková et al., 2013; Wilson et al., 2004). Mine waters can be acidic (acid mine drainage - AMD), circumneutral (contaminated neutral drainage – CND), basic, dilute, mineralized or saline (Nordstrom et al., 2015). In CND (pH 6-9), under aerobic conditions, As (V) is dominant in the form of arsenate ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) (Ondrejková et al., 2013; Sizmur et al., 2017;

Takeno, 2005). In contrast, Sb has been reported over a wide pH range as Sb (III), in the form of  $\text{HSbO}_2$  and  $\text{Sb(OH)}_3$  (Han et al., 2017) but also as Sb (V), in the form of  $\text{SbO}_3^-$  and  $\text{Sb(OH)}_6^-$  (Ashley et al., 2003; Ondrejková et al., 2013). The two metalloids (As and Sb) are occurring together, at concentrations from traces to high, whether issued from mining activities or in natural environments (Li et al., 2017; Palmer et al., 2015; Wilson et al., 2004).

Depending on its speciation, As can pose high risks to living organisms, even at low concentration (e.g., carcinogenic for humans; toxic to aquatic life, animals and most plants, genotoxic) (Ansone et al., 2013; Dobran and Zagury, 2006; Samsuri et al., 2013). Overall, less knowledge is available on Sb impact on the environment and humans relative to As (Kolbe et al., 2011; Ungureanu et al., 2015; Wilson et al., 2004). The European Union and USA established 10  $\mu\text{g/L}$  (for As) and 5 or 6  $\mu\text{g/L}$  (for Sb) as legal standard for drinking water (Kolbe et al., 2011; Ungureanu et al., 2015). In other countries wastewater quality criteria are also enforced with respect to As (e.g., 0.5 mg/L in Canada), before treated water being discharged into environment (Larios et al., 2012; MMER, 2015; Sasaki et al., 2013).

Treatment of CND is challenging since several contaminants may be present (e.g. As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Ni, Zn and  $\text{SO}_4^{2-}$ ), while optimal remedial conditions are contaminant-specific (Bright and Sandys, 2015; Lindsay et al., 2015; Stantec, 2004). Water pH and Eh influence speciation and solubility. Moreover, As and Sb are metalloids and exist in anionic or neutral forms. Potential recovery of As, Sb, of the sorbent and of the treated water could influence treatment technology selection, while site-specific, regulatory, economic, environmental and social factors limit available options (Calugaru et al., 2018). The removal of As and Sb from contaminated waters can use: coagulation / flocculation, precipitation, oxidation, membrane processes, electrochemical methods, phyto- and bioremediation, adsorption, and ion-exchange (Qi and Pichler, 2017; Samsuri et al., 2013; Ungureanu et al., 2015). Residual materials, raw or modified, could also be efficient adsorbents for As and Sb (Calugaru et al., 2018; Ungureanu et al., 2015).

Among modified materials, biochars seem promising low-cost sorbents for the removal of As and Sb from contaminated waters (Beesley and Marmiroli, 2011; Han et al., 2017; Li et al., 2017; Mohan et al., 2007; Zhang et al., 2015). Biochars can be produced, among others, from various residues, biomass combustion, or as byproducts of biorefineries (Braghiroli et al., 2018a, b; Li et al., 2017; Ungureanu et al., 2015; Wang et al., 2017). Modified biochars were found more

performant for As removal than the raw ones (Agrafioti et al., 2014; Braghiroli et al., 2018a; Samsuri et al., 2013; Ungureanu et al., 2015; Wang et al., 2017).

The modification by Fe-impregnation aims to enhance the sorption capacity of the raw material (support) and to display Fe (active centers) on a larger specific surface (Agrafioti et al., 2014; Lee et al., 2015; Wang et al., 2017). Following Fe-loading, As (V) adsorption capacity increased from 5.5 to 15.2 mg/g, for empty fruit bunch biochar, and from 7.1 to 16.0 mg/g, for rice husk biochar (Samsuri et al., 2013). Similarly, As (V) removal by pine biochar increased from 0.20 mg/g to 124.5 mg/g when the biochar supported nanoscale zero-valent Fe (Wang et al., 2017).

Due to the co-occurrence in contaminated surface waters (Kolbe et al., 2011; Qi and Pichler, 2017; Sekula et al. 2018; Ungureanu et al., 2015), many recent studies focused on simultaneous removal of As and Sb. The As (III / V) and Sb (III / V) adsorption onto goethite, ferrihydrite, akaganeite, zeolitic imidazolate framework-8, was studied in single and binary system (Kolbe et al., 2011; Liu et al. 2018; Qi and Pichler, 2017; Ungureanu et al., 2015; Wu et al., 2018) to highlight the competition and to understand their removal mechanisms. Biochar (Han et al., 2017) and Fe-loaded orange residues (Biswas et al., 2009) were also employed for the removal of Sb (III / V) in contaminated effluents. Noteworthy, in most studies, the removal of As and Sb is evaluated through batch testing. Column studies are conducted less frequently, although they are more representative for the field scale.

The successful treatment (up to 60% of 0.406 mg/L Sb and 70% of 2.053 mg/L As) from a real mine effluent by zero valent iron (ZVI), at field scale and during 2.3 years, was also reported (Sekula et al., 2018). The mine water had pH of 5.80-8.83 and Eh of 161-392 mV. However, Fe concentrations in the influent water varied from 10.8 to 36.5 mg/L, and from 11.0 to 60.0 mg/L, in the treated effluent. These concentrations exceed the average monthly concentration criteria in Québec (0.3 mg/L) and require additional treatment.

In this context, the objective of the present study was to evaluate the comparative performance, through batch and column testing, of raw and Fe-loaded biochar issued from biomass combustion, for the simultaneous As (V) and Sb (III) treatment in synthetic CND.



## 4.3 Materials and methods

### 4.3.1 Sampling and characterization of raw material

The biochar was supplied by the company Wood Ash Industries (WAI), which operates a wood ash disposal (landfield) and transfer site located in Kirkland Lake (Ontario, Canada). The site receives the ash from the wood fired co-generation power plant Kirkland Lake Power. The ash, issued from the combustion of wood residues and barks, is a mixture of bottom and fly ash, further quenched with water, and contains 38% biochar. WAI has developed a separation technology patented to produce the biochar.

The biochar was characterized for the following physicochemical parameters: pH,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , loss on ignition, and elemental composition (Table 4.1). Infrared (IR) spectroscopy analysis was also performed, using a Bruker Alpha FTIR spectrometer, ATR, to determine the surface functional groups and species. The pH was determined in deionized water using a solid to liquid ratio of 1:10 according to Method D 4972-95a (ASTM, 1995). A SevenMulti, Mettler Toledo provided with Inlab Routine Pro electrode was employed in order to obtain the pH values. The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (pH at which the sorbent surface charge is zero) was determined by salt / solid addition method (Bakatula et al., 2018; Belviso et al., 2014; Ghanizadeh et al., 2010; Poguberović et al., 2016).

The loss on ignition was evaluated by calcination, at 375°C, for 16h, in a Thermolyne Furnace (type 30400 from Barnstead International), according to standard Method MA. 1010-PAF 1.0 (CEAEQ, 2003). Semi-quantitative elemental composition was analyzed by X-rays fluorescence (Axios mAX, PANalytical).

### 4.3.2 Fe-loading and characterization of produced materials

Surface modification of the biochar by Fe-loading followed two distinct procedures. The first procedure, of Fe-impregnation by evaporation, used  $\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$  (2.5% Fe) at pH 12 (adjusted with 10N NaOH), for a solid:liquid ratio of 1:10. The mixture, which was maintained at 70°C in a water bath until complete evaporation of the water, led to E-product (Mondal et al., 2007). In the second procedure, Fe-impregnation by precipitation employed 0.1 M  $\text{FeCl}_3$  in a solid:liquid ratio of 1:10. The pH of the mixture was adjusted to 8.5, with 0.1N NaOH, and then maintained for 24h at 70°C to lead to P-product (Ghanizadeh et al., 2010).

Fe-loaded biochars (E-product and P-product) were washed with deionized water until the washing liquid was free of iron and chloride ions [no color change or precipitate formation upon potassium thiocyanate (KSCN) or  $\text{AgNO}_3$  addition to the wash liquid] (Mondal et al., 2007). For each batch reactor of Fe-loaded biochar (prepared from 10 g of raw biochar), 1L of deionized water was employed. Washing was done on Buchner filters. Finally, Fe-loaded biochars were dried for 24h at  $110^\circ\text{C}$  and characterized by the same techniques as for the original raw biochar (Table 4.1).

### 4.3.3 Batch testing

Batch testing was conducted at  $25^\circ\text{C}$  and 300 rpm to evaluate the competitive sorption of As (V) and Sb (III) onto raw and Fe-loaded biochars. To this end, the following parameters were determined: maximum sorption capacity and kinetics. The influence of initial concentration on removal efficiency was also assessed.

Synthetic CND was prepared by mixing of the necessary volume of 1000 ppm Sb (III) certified standard solution (product code AA-0200; Laboratoire Mat) and mass of  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) into a beaker. Deionized water was then added and the pH was adjusted to 6 (with 0.1M NaOH) using a magnetic stirrer. Then, the beaker content was transferred to a volumetric flask and completed with deionized water. The initial pH of synthetic CND was adjusted at 6 as this is the lowest limit allowed for a mining effluent to be discharged into the environment in Canada (MMER, 2015). The solid: liquid ratio was 1: 100. Volumes of 40 mL synthetic CND were employed in propylene tubes VWR ultra-high performance of 50 mL capacity.

To evaluate the effect of initial concentrations, the selected As (V) and Sb (III) concentrations to be tested were 5, 10, 20, 50, 100, 200 and 500 mg/L, and targeted the saturation of sorbents despite the large overtake of concentrations in real CND (Ashley et al., 2003; Ordoñez et al., 2014; Ungureanu et al., 2015). After 24h, the supernatant was collected, filtered (nylon filters,  $0.45\mu\text{m}$ , VWR) and the pH was measured. The concentrations of As (V) and Sb (III) were analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (Varian, Vista-AX CCO, Palo Alto, California, USA).

To evaluate the effect of contact time between synthetic CND and biochars, testing was conducted under the same previously described conditions. The selected As (V) and Sb (III) concentrations were both 50 mg/L, while the sampling was done after 1h, 3h, 8h and 24h of contact time. One

tube (of 50 mL capacity filled with 40 mL synthetic CND) was employed for each contact time and biochar type (for a total of 12 tubes). The supernatants were filtered (nylon filters, 0.45µm, VWR), their pH was measured and As (V) and Sb (III) concentrations were analysed by ICP-AES.

The sorption (%) was calculated using the following equation (Belviso et al., 2014; Ghanizadeh et al., 2010):

$$\text{Sorption (\%)} = [C_i - C_e] \cdot 100 / C_i \quad (4.1)$$

where  $C_i$  and  $C_e$  are the metalloid concentrations in the initial and at equilibrium solutions, respectively.

Sorption capacity (mg/g) at equilibrium ( $q_e$ ) and at any time  $t$  ( $q_t$ ) was calculated following the equation below (Ghanizadeh et al., 2010; Lee et al., 2015; Mondal et al., 2007; Poguberović et al., 2016):

$$q_e(\text{or } q_t) = [C_i - C_e(\text{or } C_t)] \cdot \frac{V}{m} \quad (4.2)$$

where  $C_i$ ,  $C_e$ ,  $C_t$ ,  $V$  and  $m$  represent the initial, the equilibrium, and at any time  $t$  concentrations of metalloid in solution (mg/L), the total volume of solution (L) and the amount of dry material used for the testing (g), respectively.

The Langmuir equation (4.3) and Freundlich equation (4.4) models, in their linear form, were also employed, in order to interpret the data from the equilibrium testing:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4.3)$$

$$\log q_e = \log k_f + n \cdot \log C_e \quad (4.4)$$

where  $C_e$  is the residual concentration of contaminant in solution at equilibrium (mg/L),  $q_e$  is the amount adsorbed by unit weight of adsorbent at equilibrium (mg/g),  $q_{\max}$  is the maximum adsorption capacity of the adsorbent (mg/g),  $b$  is a constant related to the energy of adsorption (L/mg), while  $k_f$  [(mg/g) / (mg/L)<sup>n</sup>] and  $n$  are Freundlich coefficients (Ghanizadeh et al., 2010; Mondal et al., 2007). Langmuir and Freundlich models are the most commonly employed to investigate sorption phenomena of metals and metalloids by different natural, residual or modified materials (Al-Degs et al., 2006; Alidoust et al., 2015; Palmer et al., 2015; Poguberović et al., 2016). Langmuir model assumes a homogenous surface, with a finite number of identical sites, and a single sorption layer. On the contrary, Freundlich model assumes heterogeneous material, an

exponential distribution of actives sites, and allows multilayer adsorption (Poguberović et al., 2016; Salameh et al., 2015).

The equation (4.5) of pseudo-first and the equations (4.6 and 4.7) of pseudo-second order were employed, in their linear form, to describe the contaminant adsorption kinetics:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot \frac{t}{2.303} \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (4.6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_3 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.7)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  represent the sorption capacity, at equilibrium or at time  $t$  (mg/g), while  $k_1$  (1/h),  $k_2$  (g/mg/h) and  $k_3$  (g/mg/h) are the rate constants. Noteworthy, Equation (4.7) was obtained by rearranging the terms in Equation (4.6) (Ho and McKay, 1998; Lee et al., 2015; Mondal et al., 2007; Poguberović et al., 2016).

#### 4.3.4 Column testing

Dynamic flow sorption testing was conducted in four polyvinyl chloride (PVC) column reactors (4 cm internal diameter and 9 cm height; 110 cm<sup>3</sup> bed volume) filled with raw biochar (32 g), E-product (59 g), E-product duplicate (56 g), and P-product (64 g). Since E-product seemed more performant in batch testing, a duplicate was considered to validate in column testing. A peristaltic pump fed upflow the columns with synthetic CND [pH 6; 1 mg/L As (V) and 1 mg/L Sb (III); Eh 218 à 398 mV]. Synthetic CND was prepared using certified AAS standard solutions 1000 ppm As (V) and Sb (III), purchased from Laboratoire Mat (product code AA-0300 and AA-0200, respectively).

The testing was performed for 87 days, at 1 h of hydraulic residence time (HRT) and flow rate of 54.6 mL/h. An additional period of 199 days of testing (day 87 to day 286) was allowed for E-product and its duplicate, by using synthetic CND [pH 6 and 1 mg/L As (V)]. Within the first 50 days, samples of treated effluent were collected twice a week, filtered, and then pH determined. The Eh and the concentrations of metals and metalloids including As, Sb and Fe were also determined (Hach HQ40d multimeter, and ICP-AES, respectively; Supplementary data). From day 50 to day 188, samples of treated effluent were collected once a week, whereas from day 188 to

the end (day 286), samples were collected every two weeks. At the end of column testing, FTIR analysis of dry spent biochars was performed to evaluate the interaction between the solid and the treated contaminant.

The treatment objective was to decrease As concentration in the final effluent to below 0.2 mg/L, the monthly mean allowed for a mining effluent to be discharged into the environment in the Québec's province of Canada (MDDELCC, 2012), while the Canadian federal limit is 0.5 mg/L (MMER, 2015). The same maximal concentration criterion (0.2 mg/L) was applied to Sb, although this contaminant is currently not subject to legal limitation neither in Québec, nor in Canada, but toxicity test should be passed.

## 4.4 Results and discussion

### 4.4.1 Raw material and Fe-loaded biochar characterization

Analysis of the raw biochar showed a pH of 9.6, 29.4% organic content, and high content of Ca (10.2%), Si (5.5%), and initial Fe (3.6%). As expected, the modification of biochar according to the first procedure (Mondal et al., 2007), which led to E-product, sharply increased the Fe content (to 26.9%). The pH hardly changed (9.7), whereas the Ca (6.3%) and Si (4.9%) content decreased (Table 1). The second procedure of Fe-loading (Ghanizadeh et al., 2010), which led to P-product, also increased the Fe content, but to a lesser extent (to 12.6%). Meanwhile, the pH of the P-product decreased (to 8.6) compared to the raw biochar, whereas the content of Ca (7.2%) decreased and of Si (7.3%) increased. The Fe-loading, leaching and dissolution processes, as well as the heterogeneous character of biochars may explain the results of XRF analysis (Table 4.1).

Biochar's  $pH_{PZC}$  was found to be 10.1. At a pH below  $pH_{PZC}$ , the sorbent surface is positively charged and attracts oxyanions, whereas the opposite is valid at a pH above  $pH_{PZC}$ . The Fe-loading decreased it to 9.0 (E-product) and to 9.3 (P-product) respectively.

The FTIR spectra of all biochars were carried out in the range of 400-4000  $cm^{-1}$  (Supplementary data). The analysis of raw biochar sample did not reveal neither  $-OH$  carboxyl (3300-2500  $cm^{-1}$ ), nor alcohol or phenol (3600-3200  $cm^{-1}$ )  $-OH$  functions. Alkane C-H (3000-2850  $cm^{-1}$  stretching) was not observed, neither C=O (1750-1650  $cm^{-1}$ ) of carboxylate ions, aldehyde, ketone, amide, or ester.

Tableau 4.1: Physicochemical characteristics of raw and Fe-loaded biochars

Parameter	Biochar	E-product	P-product
pH	9.6	9.7	8.6
pH <sub>PZC</sub>	10.1	9.0	9.3
Elemental composition: major components (%)			
Al	0.9	0.8	1.1
Si	5.5	4.9	7.2
K	1.3	0.6	0.9
Ca	10.2	6.3	7.3
<b>Fe</b>	<b>3.6</b>	<b>26.9</b>	<b>12.6</b>
Elemental composition: other components (%)			
As	BLD	0.033	0.015
Ba	0.08	0.06	0.09
Cl	0.05	0.4	0.6
Cr	0.2	0.09	0.06
Cu	0.06	0.05	0.05
Mg	0.4	0.3	0.4
Mn	0.4	0.2	0.3
Mo	0.007	BLD	BLD
Na	0.2	0.9	0.4
Ni	0.05	0.05	0.03
P	0.1	0.08	0.1
Pb	0.04	0.04	0.03
Rb	0.02	BLD	0.01
S	0.06	0.03	0.06
Sr	0.1	0.08	0.09
Ti	0.4	0.2	0.3
Zn	0.1	0.1	0.1
Zr	0.02	0.01	0.02
<b>Total</b>	<b>23.7</b>	<b>42.2</b>	<b>31.8</b>

BLD = Below Detection Limit

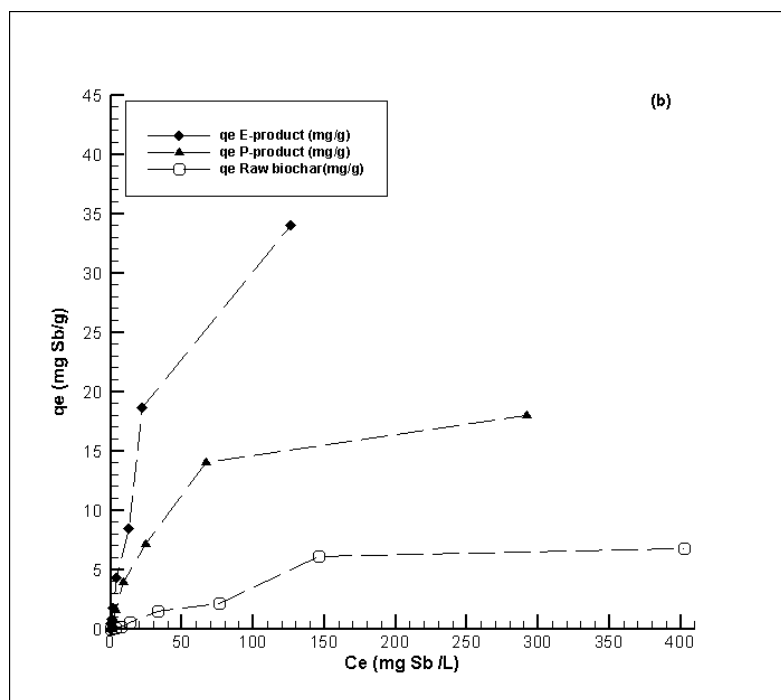
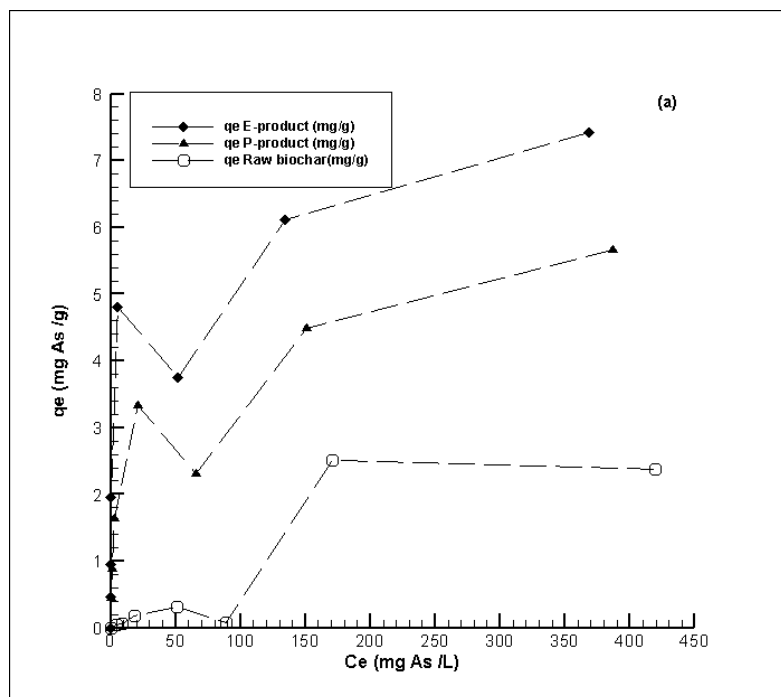
These bands, reported in several studies, originate from the raw biomass and are preserved for specific conditions (e.g. temperature range, heating rate, pressure, humidity, residence time) of biochar production (Dong et al., 2011; Kumar et al., 2011; Samsuri et al., 2013). Within the FTIR spectra of the raw biochar employed in the present study, the band observed at  $1408\text{ cm}^{-1}$  could be assigned to aromatic C=C ring stretching. This band was reported at  $1420\text{ cm}^{-1}$  (Dong et al., 2011),  $1438\text{ cm}^{-1}$  (Mohan et al., 2007), and between  $1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  (C=C aromatic, C=C lignin, C=C; Han et al., 2017). The peak observed at  $872\text{ cm}^{-1}$  could be attributed to aromatic C-H out-of-plane. Similarly, this peak was reported at  $870\text{ cm}^{-1}$  (Xu et al., 2013) or at  $1000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  (Han et al., 2017). The band observed at  $998\text{ cm}^{-1}$  could be attributed to C-O (polar link) stretching. This band was also reported at  $1035\text{ cm}^{-1}$  (Kumar et al., 2011) or at  $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  (Han et al., 2017).

These results are consistent with previous studies, and show a small amount of oxygen surface groups (largely removed during pyrolysis) and higher aromatization degree (Mohan et al., 2007; Li et al., 2017). With increasing temperature, formation of O-alkylated groups and anomeric O-C-O carbons was reported to occur, prior to the production of aromatic structures. For biochar generated at temperatures above  $300^{\circ}\text{C}$ , aromatic structures are dominant, whereas aliphatic O-alkylated are generally lost (Li et al., 2017).

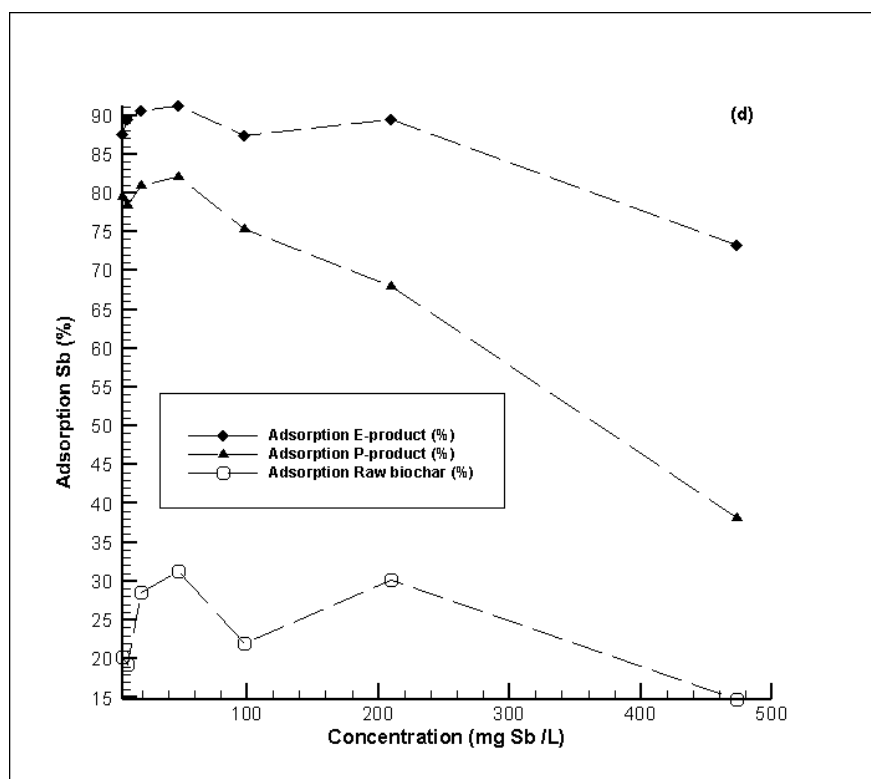
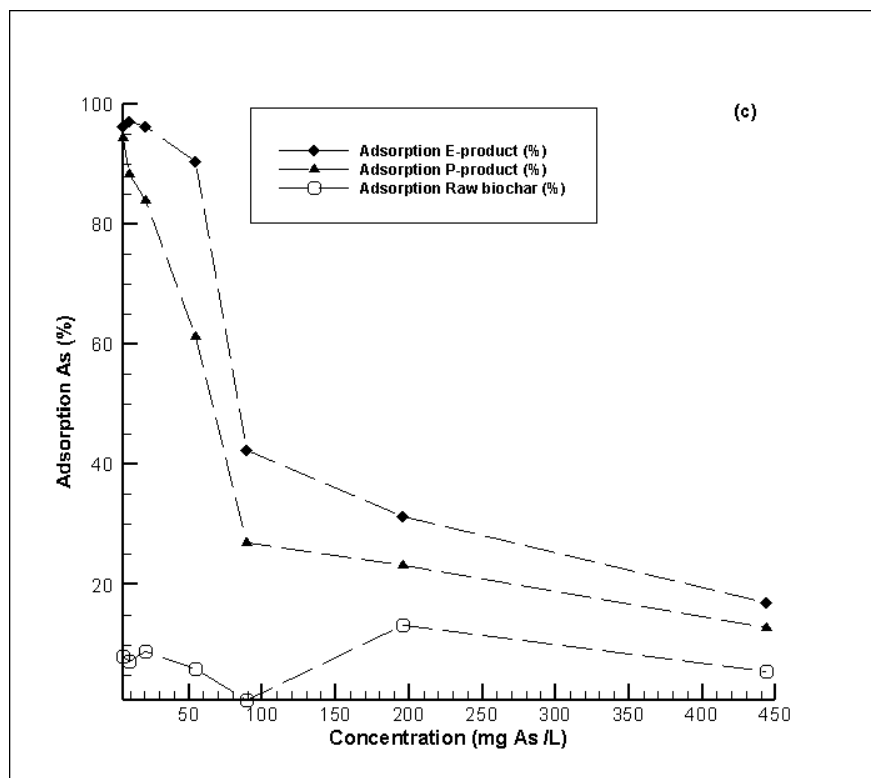
Both methods used for Fe-loading changed the FTIR spectra of raw biochar. The impregnation by precipitation (P-product; Ghanizadeh et al., 2010) suppressed the C-O band and reduced aromatic C=C and C-H vibrations. The surface of the organic matter could have been covered by iron precipitated. In contrast, the impregnation by evaporation (E-product; Mondal et al., 2007) highly widened the aromatic C=C band, and shifted the C-O band from  $998$  to  $969\text{ cm}^{-1}$ . These changes could be attributed to the loaded iron (Lewis acid, thus electrons acceptor) which is covalently (donor  $\rightarrow$  acceptor) linked to the organic matter through aromatic  $\pi$  electrons and the oxygen free doublets (Xu et al., 2013).

#### 4.4.2 Batch testing results

Sorption isotherms of As and Sb (Fig 4.1a and 4.1b) show much higher affinity for Sb (III) compared to As (V), while sorption capacity of both modified biochars was higher relative to the raw biochar.







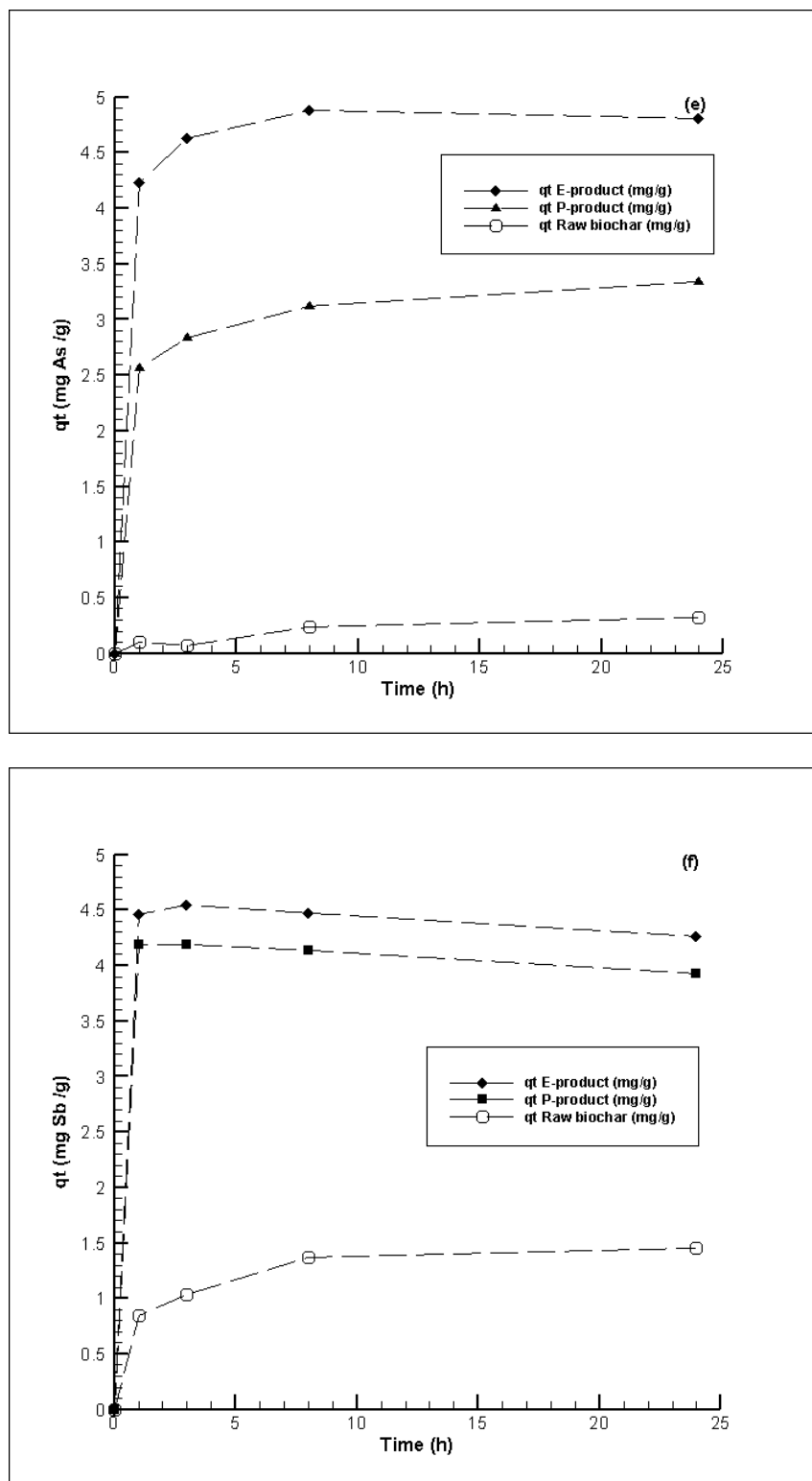


Figure 4.1: Adsorption of As (V) and Sb (III) from synthetic CND on raw and Fe-loaded biochar: (a) As adsorption isotherms, (b) Sb adsorption isotherms, (c) As adsorption %, (d) Sb adsorption %, (e) As adsorption kinetics, (f) Sb adsorption kinetics

An unexpected decrease in the sorption capacity can be observed in Fig 4.1a. This could be related to the heterogeneity of the raw material employed to prepare the E- and the P-product. Noteworthy, Fe-loading was performed under controlled conditions whereas the raw material is a by-product from combustion of a mixture of wood residues and barks, with the purpose to produce energy. However, the sorption as a function of the initial concentration (Fig 4.1c) has a steadier and more evident trend in the case of the E- and P-product relative to the raw biochar (consistent with its heterogeneity).

The parameters of Freundlich and Langmuir sorption models (Table 4.2) show that for both metalloids, the sorption on the raw biochar was best described by the Freundlich model. In the case of Fe-loaded biochar, As (V) sorption was best described by the Langmuir model, whereas Sb (III) sorption was well described by both Freundlich and Langmuir models, according to the determination coefficient ( $R^2$ ).

Tableau 4.2: Equilibrium isotherm parameters of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars

Metal	Sample	Freundlich			Langmuir		
		$k_f$ (mg/g) / (mg/L) <sup>n</sup>	n	$R^2$	$q_{max}$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
As	Raw biochar	0.01	0.99	0.96	-	-	0.14
	E-product	1.43	0.31	0.83	7.47	0.08	0.98
	P-product	0.86	0.33	0.92	5.78	0.04	0.94
Sb	Raw biochar	0.03	0.98	0.95	-	-	0.39
	E-product	0.94	0.83	0.96	48.78	0.02	0.95
	P-product	0.55	0.71	0.94	21.01	0.02	0.99

The first procedure employed for Fe-loading (Mondal et al., 2007; E-product) tripled the biochar sorption capacity for As (V) and, at the same time, quintupled the Sb (III) sorption capacity. The second method of Fe-loading (Ghanizadeh et al., 2010; P-product) doubled (at least) the sorption capacity of biochar for As and Sb (Fig 4.1a and 4.1b).

The effect of the concentration on the removal of the two metalloids by raw and Fe-loaded biochar is shown in Fig 4.1c and 4.1d. For As (V) removal, both Fe-loaded biochars seemed more effective than raw biochars. In the same time, E-product showed a better performance than P-product. The As (V) removal by E-product reached 90% for initial concentrations up to 50 mg/L. A significant drop of removal efficiency is noticed, though, for higher As (V) concentrations, whereas the increase in Sb (III) concentration did not affect its removal by the E-product (Fig 4.1c and 4.1d). The Sb (III) seemed a strong competitor for the As (V) removal by Fe-loaded biochars. Similar results were reported by Qi and Pichler (2017) for the simultaneous adsorption (in binary system, batch testing) of Sb (III) and As (V) by ferrihydrite, in the pH interval of 4.5 to 8.5.

The pH was compared to materials  $pH_{PZC}$  as the capacity of a material to adsorb either oxyanions or cations depends on its surface charge. Results show that the final pH, after the 24h equilibrium tests, decreased from 9.4 to 7.6 (raw biochar,  $pH_{PZC}$  of 10.1), from 10.0 to 7.8 (E-product,  $pH_{PZC}$  of 9.0) and from 8.4 to 7.3 (P-product,  $pH_{PZC}$  of 9.3), when As and Sb initial and final concentrations increased. The lowest pH values were recorded for the most concentrated synthetic effluents, probably because the  $Sb^{3+}$  salt employed for the preparation of the synthetic CND undergo an acid hydrolysis. Consequently, physical adsorption could be counted as an important mechanism for As (V) removal by raw biochar and P-product, whereas E-products's good performance at low As (V) concentration is possibly due to complexation by chemical bounds [E-product showed 96.3 – 90.3% As (V) removal for initial concentrations of 4.82 – 54.6 mg/L, the final pH interval being 9.7 – 10]. At pH below  $pH_{PZC}$  the sorbent surface is positively charged and attracts anions. For the 24h equilibrium tests employing the P-product, the final pH was 8.4 when As and Sb initial concentrations were 4.82 and 4.75 mg/L, respectively. When As and Sb initial concentrations were 444 and 473 mg/L, respectively, the final pH was 7.3. For all tested concentrations, the final pH values were below the  $pH_{PZC}$  of the P-product (9.3). Therefore, the P-product surface was positively charged and attracted anions, probably through physical adsorption (electrostatic forces). In contrast, the  $pH_{PZC}$  of the E-product was 9.0. For the 24h equilibrium tests employing the E-product, the final pH was 10 when As and Sb initial concentrations were 4.82 and

4.75 mg/L, respectively. When As and Sb initial concentrations were 89.75 and 98.22 mg/L, respectively, the final pH was 9.1. Moreover, for all the intermediates tested concentrations, the final pH values were above the  $pH_{Pzc}$  of the E-product. As a result, the E-product surface was negatively charged and rejected anions the chemical affinity for the As (V) of the E-product overcame electrostatic repulsion. At the same time, the removal of neutral species of Sb (III) was scarcely affected by the pH variation (also reported by Qi and Pichler, 2017).

Comparative adsorption kinetics of Sb (III) and As (V) (Fig 4.1e and 4.1f) are consistent with the results of adsorption equilibrium testing: modified biochar displayed higher sorption relative to the raw one. Moreover, P-product showed higher affinity for Sb (III), whereas E-product showed higher affinity for As (V), at initial concentrations of 50 mg/L. The pH during kinetic testing varied from 9.5 to 9.7, in the case of the E-product, that is higher than its  $pH_{Pzc}$  (9.0) so the surface of the E-product was negatively charged (rejected anions). However, chemical affinity of the E-product for As (V) was high, possibly through the Fe grafted to the organic content. On the contrary, the pH during kinetic testing varied from 8.2 to 8.5, in the case of the P-product, that is lower than  $pH_{Pzc}$  of the P-product (9.3) so the surface of the P-product was positively charged (attracted anions and polar molecules) through the Fe precipitated onto the mineral phase. A slight decrease in the sorption of Sb can be observed in Fig 4.1f, after 3h. Sb seems released, which would be eventually confirmed by column testing.

The pseudo second-order kinetic model [Eq. (4.7)] best described the sorption of the two contaminants on Fe-loaded biochar, and Sb (III) sorption on raw biochar, according to the determination coefficient ( $R^2$ , Supplementary data).

Based on kinetics testing results, E-product seemed the most effective, as more than 90% of the Sb (III) and As (V) were removed within 1h and 8h, respectively, from the synthetic CND, while the pH of the treated effluent was raised to 9.6. The P-product did not entail pH related issues in the treated effluent, but seemed less effective for As (V) removal (61% after 24h) although 88% of Sb (III) removal was achieved within 1h (Table 4.3). This could be due to the fact that for the case of the E-product, Fe is either linked to the organic matter or precipitated onto the mineral phases. The amount of Fe loaded is also higher than for the P-product (that fixed the Fe only by precipitation onto the mineral phases). Interaction of the As (V) with the Fe linked to the organic matter should therefore be slower. Moreover, precipitation in layers (onto the mineral phases) can lead to

electrostatic repulsions in the case of anionic As (V) species compared to the neutral Sb(III) species.

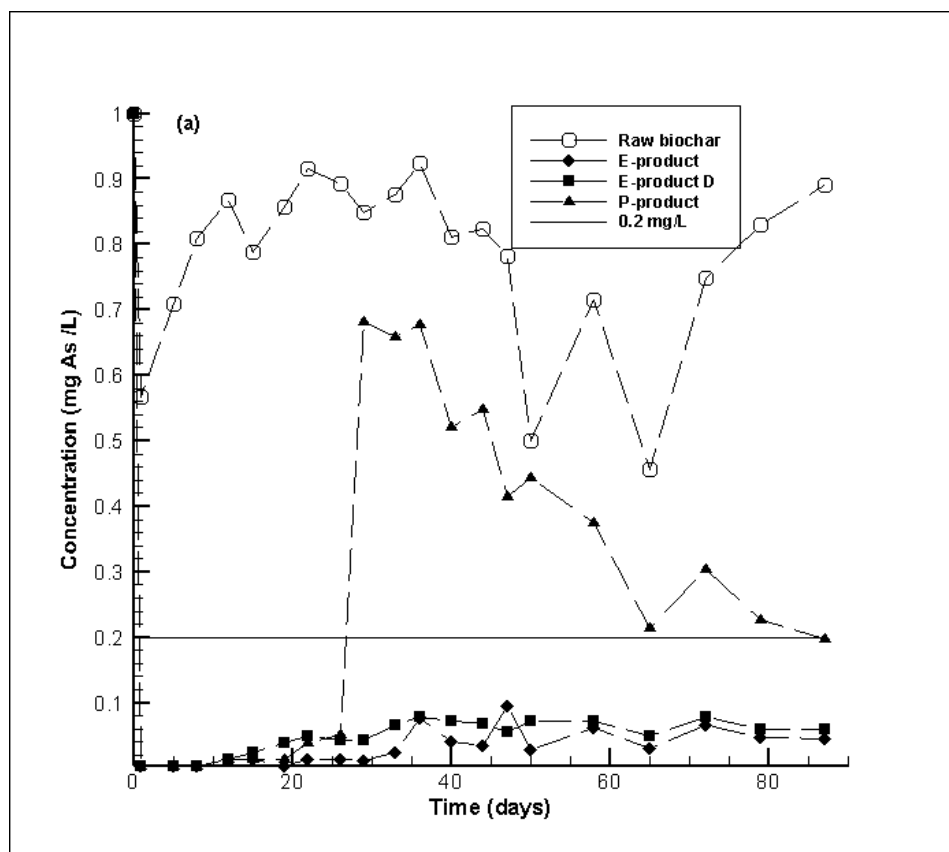
Tableau 4.3: Efficiency (%) of As (V) and Sb (III) removal by raw and Fe-loaded biochars as a function of time

Adsorbent / contaminant	Time (h)	0	1	3	8	24
Raw biochar / As	$C_t$ (mg/L)	54.6	53.6	53.9	52.2	51.3
	% Removal	0	1.8	1.3	4.4	6.0
Raw biochar / Sb	$C_t$ (mg/L)	47.9	39.3	37.5	34.0	32.9
	% Removal	0	17.9	21.7	29.0	31.3
pH		6	8.8	8.8	8.9	8.8
E-product / As	$C_t$ (mg/L)	54.6	12.1	8.3	5.2	5.3
	% Removal	0	77.8	84.8	90.5	90.3
E-product / Sb	$C_t$ (mg/L)	47.9	3.1	2.4	2.6	4.2
	% Removal	0	93.6	94.9	94.6	91.3
pH		6	9.5	9.6	9.6	9.7
P-product / As	$C_t$ (mg/L)	54.6	28.8	26.2	23.3	21.2
	% Removal	0	47.2	52.0	57.3	61.2
P-product / Sb	$C_t$ (mg/L)	47.9	5.8	5.9	6.3	8.6
	% Removal	0	87.9	87.6	86.8	82.1
pH		6	8.2	8.3	8.4	8.5

### 4.4.3 Column testing results

The As concentration in the effluent treated by the column filled with the E-product duplicate exceeded 0.2 mg/L only one time (2.35 mg/L, day 122) until day 180. In addition, no exceeding of the legally allowed limit was observed in the case of the column filled with the E-product, up to the end of testing, on day 286 (Fig 4.2c). P-product showed less effective for As (V) removal, the 0.2 mg/L limit being overcome on day 29. The Sb (III) was removed in the very beginning of testing period, then after released. The most performant material for its removal seemed the E-product, for about 29 days (Fig 4.2a).

Some fluctuations can be observed (Fig 4.2a), mostly in the case of the raw biochar which is a heterogeneous material with a limited capacity to treat the As (V). Moreover, according to Fig 4.2c, a 180-day period allowed a safe employment of the E-product within testing conditions. The Fig2b confirms the results obtained through adsorption kinetics (Fig 4.1f), as in the long run, Sb seems released.



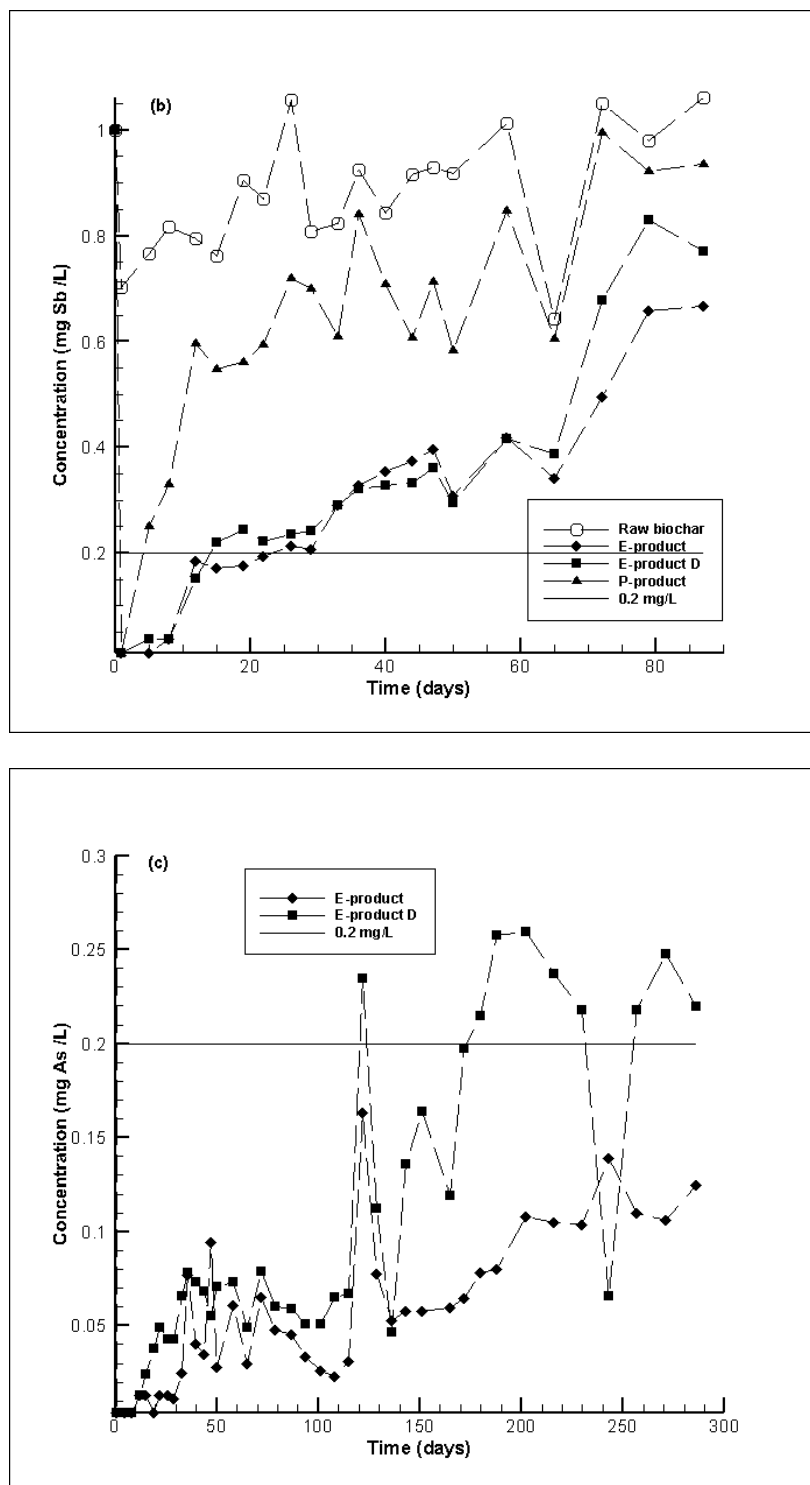


Figure 4.2: Evolution of metalloids concentrations during the treatment of synthetic CND by raw and Fe-loaded biochar in column testing: (a) As concentration over 87 days, (b) Sb concentration over 87 days, (c) As concentration over 286 days



During column testing, the highest sorption capacity was reached by the E-product (Table 4.4). Both Fe-loaded materials were more effective for the As (V) treatment than for the Sb (III) treatment, in the synthetic CND, and E-product seems heterogeneous (Table 3.4). Calculations in Table 4.4 are based on a target contaminant concentration of 0.2 mg/L in the treated effluent, and not on materials saturation, as in batch testing.

Tableau 4.4: Performance of Fe-loaded biochars for synthetic DNC treatment in column testing

Adsorbent sample	Adsorbent mass (g)	HRT (h)	Concentration (mg/L)		Volume DNC (L)		Duration (days)		Treatment capacity (mg/g)	
			As	Sb	As	Sb	As	Sb	As	Sb
E-product	59	1	1	1	>379	34.4	>286	26	>6.42	0.58
E-product 1D	56	1	1	1	162	20	122	15	2.89	0.35
P-product	64	1	1	1	38.4	6.6	29	5	0.60	0.10

In the beginning of the treatment (first flush), both Fe-loaded materials raised the pH of the effluent above the legally allowed limit (6 to 9.5). All subsequent pH values were acceptable, and also inferior to  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , for all three biochars (Fig 4.3).

Metals and metalloids concentrations monitoring during treatment of As (V) and Sb (III) indicated mainly release of Ca (< 43mg/L), Mg (< 8mg/L) and S (< 26mg/L) (Supplementary data). From day 122, Fe also started leaching, but its concentration in the treated effluent was lower than 0.3 mg/L.

FTIR analysis of spent biochars, revealed very little impact of CND treatment on raw biochar and on the P-product. In contrast, the E-product spectrum has strongly changed: C=C and C=O bands have almost disappeared, whereas C-H peak seemed much reduced. Therefore, biochar impregnation by precipitation did not allow valorizing the surface functions of the organic matter for the CND treatment. Moreover, the iron loaded was lower. On the contrary, biochar impregnation by evaporation allowed linking the Fe to the surface functions of the organic matter

which contributed to the overall As (V) treatment. In addition, Fe loading doubled, which is directly related to the performance of the E-product for the synthetic CND treatment in both batch and column testing.

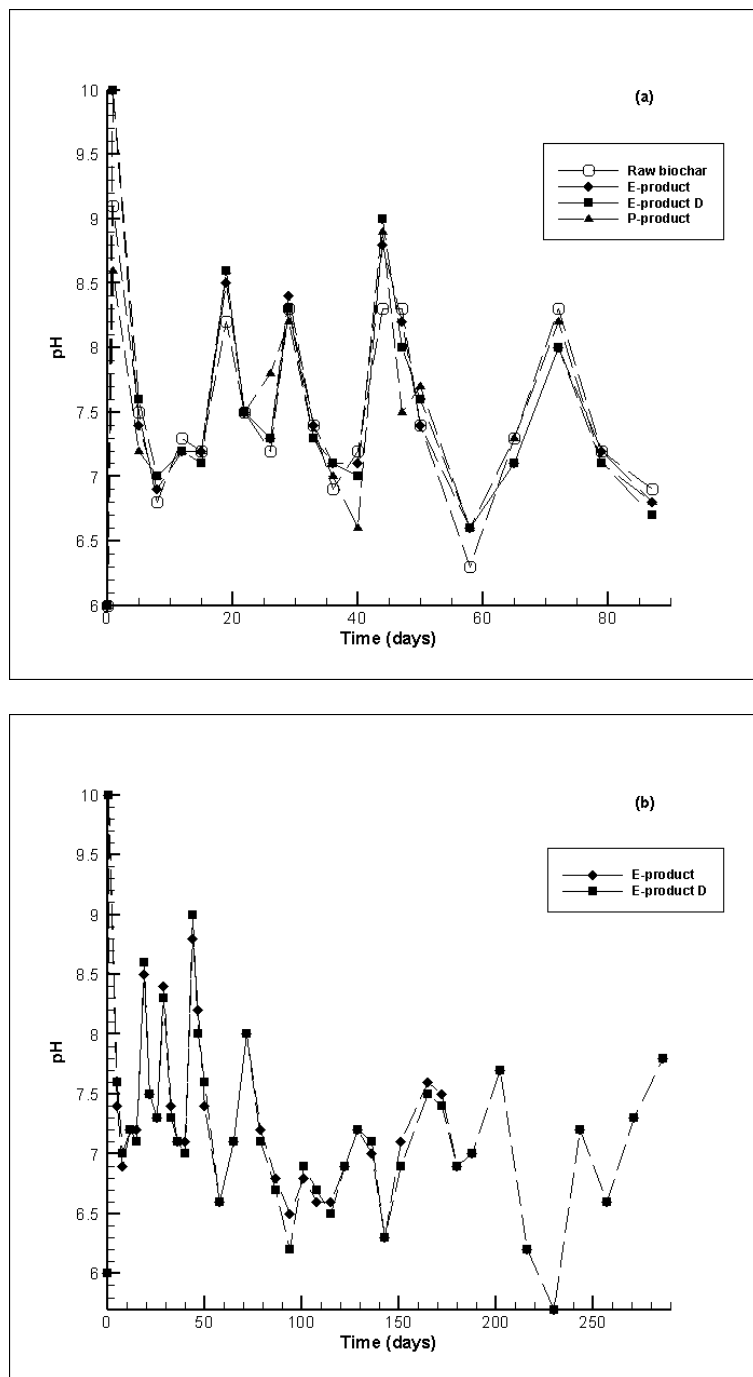


Figure 4.3: Evolution of pH during the treatment of synthetic CND by raw and Fe-loaded biochar in column testing: (a) 87 days period (b) 286 days period

Although raw biochar had both organic and mineral constituents, it seemed rather ineffective for the simultaneous treatment of As (V) and Sb (III) in the selected synthetic CND as the final effluent failed to comply with target concentrations. Fe-loading enhanced biochar treatment capacity, when associated to the mineral content (impregnation by precipitation). Best results were obtained through evaporation technique, which allowed the involvement of the organic content, in addition to the mineral content, for the treatment of the synthetic DNC. Finally in column testing, none of Fe-loaded biochars showed long term efficiency for Sb (III) removal in the presence of As (V), for the selected concentrations.

The E-product removed at least 60% of the incoming Sb during the first 65 days of the treatment, while Fe-loaded biochars showed good affinity for Sb in batch equilibrium and kinetics testing. To be noted that batch testing were performed for maximum 24 hours, while Sb concentration in the effluent in contact with the P-product raised from 0.0114 mg/L (day 1) to 0.25 mg/L (day 5) and overcome 0.200 mg/L in the effluent in contact with the E-product and its duplicate, after day 22 and 12, respectively. For the P-product, under the synthesis conditions, and according to the biochar color change, Fe was loaded in an oxidized form. As the Eh of the effluent was of 140-390 mV, these conditions could lead to a change in the oxidation state of the Sb (III) to Sb (V) and explain Sb treatment even in the presence of the As, in the first 24h of batch testing and then, less treated in column testing. The same explanation is plausible in the case of the E-product. In the first days, Sb could be electrostatically attracted but, as the sorption actives centers are gradually saturated, Sb is replaced by As (the Eh of the effluent treated by the E-product was of 98-391 mV).

Qi and Pichler (2017) reported that in binary systems, Sb (III) seemed a strong competitor for the As (V) removal by ferrihydrite, but also that As (V) was better removed than Sb (V). These findings are consistent with a previous study (Wu et al., 2018), which evaluated the adsorption of As (V) and Sb (V) onto ferrihydrite, in single and binary system. In both cases, the adsorption of Sb (V) adsorption was weaker than of As (V), while the increase of the sorbent:solution ratio led to a decrease of Sb (V) adsorption. Testing was performed for 48h. The explanation was related to the adsorption mechanism. The negatively charged As (V) anionic species are electrostatically attracted to the adsorbents surface and linked through coordination bonds. Therefore, As (V) has a stronger binding than Sb (V), which exhibits a relatively weaker affinity. Sb (V) is linked through electrostatic forces (physical adsorption), ion exchange, dehydration and finally ligand exchange (the most stable among the previously enumerated ones). The removal of As (III), As (V) and Sb

(V) by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) with ultrahigh porosity in single and binary system was also evaluated (Liu et al., 2018). In binary system, As (V) exhibited a stronger inhibition on Sb (V) possibly related to the size of the anionic species of As (V) and Sb (V), as  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  has a lower radius and a faster velocity than  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ . Testing were performed at pH 8.0, 8.6, 8.8 and 9.8 for 12, 24h and 48h.

## 4.5 Conclusion

Two Fe-loaded biochars: by evaporation (E-product) and by precipitation (P-product) were evaluated for As (V) and Sb (III) removal from CND in batch and column testing. Results showed that the E-product (26.9% Fe) was the most efficient for the As (V) removal in both batch and column testing, with less than 0.3 mg/L Fe (leached-out) in treated effluent, and pH within legally allowed limit (6 to 9.5). As for the Sb (III) removal, both Fe-loaded biochars showed also effective but only in batch testing.

Moreover, the raw biochar is a by-product with potential applications still to be found, while energy generation by wood combustion gain ground in the context of fossil fuel exhaustion. The E-product could be used in passive treatment of mine drainage as elemental analysis of the treated effluent show no risk of potential pollution associated to the effluent release into the environment.

However, further research should investigate As stability / recovery and sorbent recovery and reuse potential.

## 4.6 References

- Al-Degs YS, El-Barghouthi M, Issa A, Khraisheh M, Walker G (2006) Sorption of Zn(II), Pb (II), and Co(II) using natural sorbents : Equilibrium and kinetic studies. *Water Res* 40:2645-2658.
- Alidoust D, Kawahigashi M, Yoshizawa S, Sumida H, Watanabe M (2015) Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells. *J Environ Manag* 150:103-110.
- Agrafioti E, Kalderis D, Diamadopoulos E (2014) Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions. *J Environ Manag* 146:444-450.

American Society for Testing and Materials ASTM (1995) Standard test method for pH of soils. In: Annual book of ASTM standards Vol. 04.08 Section D4972-95a, pp. 27–28, West Conshohocken PA.

Ansone L, Klavins M, Viksna A (2013) Arsenic removal using natural biomaterial-based sorbents. *Environ Geochem Health* 35:633-642.

Ashley PM, Craw D, Graham BP, Chappell DA (2003) Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J Geochem Explor* 77:1-14.

Bakatula EN, Richard D, Neculita CM, Zagury GJ (2018) Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ Sci Pollut Res* 25:7823-7833.

Beesley L, Marmiroli M (2011) The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environ Pollut* 159:474-480.

Belviso C, Cavalcante F, Di Gennaro S, Lettino A, Palma A, Ragone P, Fiore S (2014) Removal of Mn from aqueous solution using fly ash and its hydrothermal synthetic zeolite. *J Environ Manag* 137:16-22.

Biswas BK, Inoue J, Kawakita H, Ohto K, Inoue K (2009) Effective removal and recovery of antimony using metal-leaded saponified orange waste. *J Hazard Mater* 172:721-728.

Braghiroli FL, Bouafif H, Neculita CM, Koubaa A (2018a) Activated biochar as an effective sorbent for organic and inorganic contaminants in water. *Water Air Soil Pollut* 229:230.

Braghiroli FL, Bouafif H, Hamza N, Neculita CM, Koubaa A (2018b) Production, characterization, and potential of activated biochar as ad sorbent for phenolic compounds from leachates in a lumber industry site. *Environ Sci Pollut Res* <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2712-9>

Bright DA, Sandys N (2015) Beyond ML/ARD: the many faces of neutral mine drainage in the context of mine closure. *Mine Closure*, Vancouver, Canada, 10p.

Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Bussière B, Potvin R (2016) Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *J Hazard Mater* 310:48-55.

Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Zagury GJ, 2018. Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *J Environ Manag* 212 :142-159.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec CEAEQ (2003) Détermination de la matière organique par incinération : méthode de perte au feu (PAF). MA. 1010-PAF 1.0., Quebec's Ministry of Environment, 9p.

Dobran S, Zagury GJ (2006) Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Sci Total Environ* 364:239-250.

Dong X, Ma LQ, Li Y (2011) Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *J Hazard Mater* 190:909-915.

Ghanizadeh G, Ehrampoush MH, Ghaneian MT (2010) Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2:145-156.

Han L, Sun H, Ro KS, Sun K, Libra JA, Xing B (2017) Removal of antimony (III) and cadmium (II) from aqueous solutions using animal manure-derived hydrochars and pyrochars. *Bioresour Technol* 234:77-85.

Ho YS, McKay G (1998) A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf Environ* 76:332-340.

Kolbe F, Weiss H, Morgenstern P, Wennrich R, Lorenz W, Schurk K, Stanjek H, Daus B (2011) Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *J Colloid Interface Sci* 357:460-465.

Kumar PS, Ramalingam S, Abhinaya RV, Kirupha SD, Murugesan A, Sivanesan S (2012) Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste. *Clean-Soil, Air, Water* 40:188-197.

Larios R, Fernández-Martínez R, Silva V, Loredó J, Rucandio I (2012) Arsenic contamination and speciation in surrounding waters of three old cinnabar mines. *J Environ Monit* 14:531-542.

Lee H, Kim D, Kim J, Ji MK, Han YS, Park YT, Yun HS, Choi J (2015) As(III) and As(V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads. *J Hazard Mater* 292:146-154.

- Li H, Dong X, da Silva EB, de Oliveira LM, Chen Y, Ma LQ (2017) Mechanisms of metal sorption by biochars : Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178:466-478.
- Li X, Yang H, Zhang C, Zeng G, Liu Y, Xu W, Wu Y, Lan S (2017) Spatial distribution and transport characteristics of heavy metals around an antimony mine area in central China. *Chemosphere* 170:17-24.
- Lindsay MBJ, Moncur MC, Bain JG, Jambor JL, Ptacek CJ, Blowes DW (2015) Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl Geochem* 57 :157-177.
- Liu B, Jian M, Wang H, Zhang G, Liu R, Zhang X, Qu J (2018) Comparing adsorption of arsenic and antimony from single-solute and bi-solute aqueous systems onto ZIF-8. *Colloids Surf. A* 538:164-172.
- Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques du Québec MDDELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière, [http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu\\_ind/directive019/](http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/).
- Ministry of Justice, Metal Mining Effluent Regulations MMER (2015) (SOR/2002–222); Government of Canada. <http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2002-222/>.
- Mohan D, Pittman Jr CU, Bricka M, Smith F, Yancey B, Mohammad J, Steele PH, Alexandre-Franco MF, Gómez-Serrano V, Gong H (2007) Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J Colloid Interface Sci* 310:57-73.
- Mondal P, Balomajumder C, Mohanty B (2007) A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe<sup>3+</sup> impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperature. *J Hazard Mater* 144:420-426.
- Nordstrom K, Blowes DW, Ptacek CJ (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl Geochem* 57:3-16.
- Ondrejková I, Ženišová Z, Fľáková R, Krčmář D, Sracek O (2013) The distribution of antimony and arsenic in waters of the Dúbrava abandoned mine site, Slovak Republic. *Mine Water Environ* 32:207-221.

Ordoñez A, Silva V, Galán P, Loredó J, Rucandio I (2014) Arsenic input into the catchment of the River Caudal (Northwestern Spain) from abandoned Hg mining works: effect on water quality. *Environ Geochem Health* 36:271-284.

Palmer K, Ronkanen A-K, Kløve B (2015) Efficient removal of arsenic, antimony and nickel from mine wastewaters in Northern treatment peatlands and potential risks in their long-term use. *Ecol Eng* 75:350-364.

Poguberovi SS, Krčmar DM, Maletić SP, Kónya Z, Pilipović DDT, Kerkez DV, Rončević SD (2016) Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using "green" zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts. *Ecol Eng* 90:42-49.

Qi P, Pichler T (2017) Competitive adsorption of As (III), As (V), Sb (III) and Sb (V) onto ferrihydrite in multi-component systems: Implications for mobility and distribution. *J Hazard Mater* 330:142-148.

Salameh Y, Albadarin AB, Allen SJ, Walker G, Ahmad MNM (2015) Arsenic (III, V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimisation and batch studies. *Chem Eng J* 259:663-671.

Samsuri AW, Sadegh-Zadeh F, Seh-Bardan BJ (2013) Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *J Environ Chem Eng* 1:981-988.

Sasaki T, Iizuka A, Watanabe M, Hongo T, Yamasaki A (2014) Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes. *Waste Manag* 34:1829-1835.

Sekula P, Hiller E, Šottník P, Jurkovič L, Klimko T, Vozár J (2018) Removal of antimony and arsenic from circum-neutral mine drainage in Poproč, Slovakia: a field treatment system using low-cost iron-based material. *Environ Earth Sci* 77:518.

Sizmur T, Fresno T, Akgül G, Frost H, Moreno-Jiménez E (2017) Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresour Technol* 246:34-47.

Stantec Consulting Ltd. (2004) Review of water quality issues in neutral pH drainage: examples and emerging priorities for the mining industry in Canada. MEND (Mine Environment Neutral Drainage) Report 10.1 prepared by Stantec Consulting Ltd., Brampton, Canada.



Takeno N (2005) Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, Geological Survey of Japan, Report No. 419, p. 287.

Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, Botelho C (2015) Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *J Environ Manag* 151:326-342.

Wang S, Gao B, Li Y, Creamer AE, He F (2017) Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow test. *J Hazard Mater* 322:172-181.

Wilson NJ, Craw D, Hunter K (2004) Contribution of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand. *J Geochem Explor* 84:127-139.

Wu D, Sun S-P, He M, Wu Z, Xiao J, Chen XD, Wu WD (2018) As(V) and Sb(V) co-adsorption onto ferrihydrite: synergistic effect of Sb(V) on As(V) under competitive conditions. *Environ Sci Pollut Res* 25:14585-14594.

Xu X, Cao X, Zhao L (2013) Comparaison of rice husk – and dairy manure – derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere* 92:955-961.

Zhang W, Zheng J, Zheng P, Tsang DCW, Qiu (2015) Sludge-derived biochars for arsenic (III) immobilization: effects of solution chemistry on sorption behavior. *J Environ Qual* 44:1119-1126.

## CHAPITRE 5    ARTICLE 3 : REMOVAL AND RECOVERY OF NI AND ZN FROM CONTAMINATED NEUTRAL DRAINAGE BY THERMALLY ACTIVATED DOLOMITE AND HYDROTHERMALLY ACTIVATED WOOD ASH

Cet article a été soumis à la revue *Journal of Environmental Quality* en mars 2019.

### 5.1 Abstract

Raw and activated dolomite and wood ash were comparatively evaluated in column reactors for the simultaneous removal of Ni and Zn in synthetic contaminated neutral drainage (CND) over 119 days. Dolomite was thermally activated by charring, while wood ash was subject to alkaline fusion followed by hydrothermal treatment. Column testing was performed using CND with 51.5 mg/L Ni and 46.5 mg/L Zn, at pH 6. Testing was considered complete when metal concentrations in the final effluent reached 0.5 mg/L to meet Canadian regulations regarding discharge. Results showed that thermally activated wood ash was the most efficient among all tested materials as it removed 64 mg/g Ni and 61.6 mg/g Zn whereas activated dolomite removed 4.0 mg/g Ni and 3.6 mg/g Zn. Based on these results, thermally activated wood ash could be considered a promising option for Ni and Zn treatment in CND, although final pH correction of treated effluent might be necessary. At the end of the testing period, metals could be recovered by dissolution with concentrated acid and by hydrometallurgical processes from spent activated dolomite and wood ash, respectively. As spent material could be used for recovery of treated metals, sludge management issues could be alleviated.

**Keywords:** mine drainage, metal treatment, dolomite, wood ash, column testing

### 5.2 Introduction

Mine drainage may adversely impact the environment hundreds of years after mine closures, particularly in the absence of rehabilitation measures (Lee et al., 2005; Sapsford, 2013). Mine drainage is classified into acidic (AMD, pH<6), neutral (CND, 6<pH<9), basic (pH>9), diluted,

mineralized and saline (Aubertin et al., 2012; Nordstrom et al., 2015). The CND occurs wherever one or more of the following three conditions are present: 1) Neutralization capacity (related mainly to carbonate mineral content) overcomes acid generation (associated with sulfide content). Under this condition, the near neutral pH is maintained by carbonate depletion (Kučerová et al, 2014; Lindsay et al, 2009). Beside the natural neutralization by chemical reactions *in situ*, the drainage of acidic waters generated in sulfide rock or tailings can also be neutralized downstream, when meeting carbonate bedrock (Bright and Sandys, 2015). 2) Some sulfides (e.g., sphalerite, pentlandite, chalcopyrite, galena), which, when dissolved by chemical reactions, do not entail acid generation (Mayes et al., 2009; Stantec, 2004). Substitutions into sulfide phases (Lindsay et al, 2009), as well as the accelerated weathering of other non-sulfide minerals (Bright and Sandys, 2015) can occur. 3) Partially efficient methods applied to control acid drainage generation from mine wastes (Stantec, 2004).

Metals such as Ni and Zn are frequently found in variable concentrations in CND (Bright and Sandys, 2015; Lindsay et al, 2015; Stantec, 2004), with respect to mineralogy, geology, hydrology, and climatic conditions and events (temperature, rainfalls, and snowmelt) (Frau et al., 2015; Nordstrom et al., 2015). Concentrations as 732 – 788 mg/L Zn and up to 2.54 mg/L Ni were recorded at the abandoned Montevecchio mine, in SW Sardinia, Italy, at pH 5.8 – 6.4 (Frau et al., 2015), which led to extreme Zn pollution with dissolved Zn discharged into the Mediterranean Sea by the Rio Irvi estimated at 3200 kg/day in June 2009. Additional estimated discharge of 10 kg/day of Ni, 8 kg/day of Cd, and 3 kg/day of Pb also occurred. Significant Ni concentrations (14.3 mg/L) were also recorded in the neutral (pH 7) mine drainage of the Hitura mine, Finland (Heikkinen et al., 2009). In England and Wales, 6% of rivers are impacted by discharges from abandoned metal mines (Jones et al., 2013). For instance, at the Bwlch former Pb/Zn mine in Mid-Wales, up to 30 mg/L Zn (pH 6.3) led to the discharge of 160 kg/year Zn into the local river (based on an average flow of 10 L/min) (Warrender et al., 2011).

Thus, remedial measures are required to comply with the legal obligation of discharging properly treated water into the environment, and low-cost passive methods are preferred in the case of abandoned mines. Several studies report pilot and field-scale trials that employ low-cost reactive materials such as compost, fly ash, waste shell, iron ocre, furnace slag (Warrender et al., 2011); limestone, steel slag (Westholm et al., 2014); pelletized hydrous ferric oxide recovered from coal mine water treatment (Mayes et al., 2009); cow manure compost, mushroom compost, sawdust,

and rice straw (Song et al., 2012); and mushroom compost (Yim et al., 2015). At the same time, metal concentrations in mine effluents may justify their recovery. Spent materials can become a resource, reduce the cost of water treatment, and alleviate waste disposal issues (Calugaru et al., 2018; Rakotonimaro et al., 2015).

Modification enables valorization of underused raw materials and reutilization or stabilization of residues, and reduces manufacturing and transportation cost and pollution issues (whenever readily available materials are considered). Modified materials offer flexibility in treatment, in terms of the pollutants they can address, flow and charge variations of the influent, and treatment system (active / semi-passive / passive) (Calugaru et al., 2018).

The present study is a continuation of previous research where dolomite was thermally activated and evaluated for the simultaneous removal of Ni and Zn in batch testing (Calugaru et al., 2016). In parallel, two qualities of wood ash were hydrothermally activated and comparatively evaluated for the removal of Ni and Zn (Calugaru et al., 2017). The previous findings, acquired in batch testing, showed that thermally activated dolomite was efficient for synthetic CND treatment (up to 4.7 mg/g Ni and 12.2 mg/g Zn), while hydrothermally activated wood ash was more efficient (up to 123 mg/g Ni and 294 mg/g Zn) than activated dolomite in the treatment of synthetic and actual CND.

The objective of the present study is to evaluate the comparative performance, through column testing, of raw and hydrothermally activated dolomite and wood ash, for Ni and Zn removal in synthetic CND. Metal recovery and material regeneration are also assessed.

## **5.3 Materials and Methods**

### **5.3.1 Characterization of solid materials**

The dolomite rock used in the present study was provided by Temiska Silice (Saint-Bruno-de-Guigues, Quebec, Canada). Its thermal activation was performed by charring 1 h at 750 °C in an oven (Thermolyne Furnace type 30400, Barnstead International, Dubuque, IA, USA) (Calugaru et al., 2016). Two samples of wood ash were also employed, one provided by Boralex (Senneterre, Quebec, Canada) and the other by Wood Ash Industries (Kirkland Lake, Ontario, Canada). The first wood ash will be referred to as WAB, and the second will be named WAW. Wood ash samples were burned in an oven (Thermolyne Furnace type 30400) 16 h at 375 °C, then mixed with solid

NaOH (ash:NaOH ratio of 1:1.2) and further baked in the oven (Thermolyne Furnace type 30400), for 2 h, at 600 °C. A hydrothermal treatment was then performed, at 95 °C, up to evaporation of the liquid phase. Finally, the products were washed and dried at 140 °C (Calugaru et al., 2017). All solids were therefore characterized for their physicochemical and mineralogical parameters (see Table C.1).

### 5.3.2 Column study

Dynamic flow testing was conducted in eight polyvinyl chloride (PVC) column reactors of 4 cm internal diameter and variable heights (from 7 to 22 cm; Table 5.1). A duplicate (named MABD) was also tested. For comparison, a column containing Dowex C-211 ion exchange resin, in H<sup>+</sup> form, supplied by J.T. Baker, was also evaluated.

Synthetic CND (pH 6, 51.5 mg/L Ni, and 46.5 mg/L Zn) was prepared using ACS chemicals: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (J.T. Baker) and ZnCl<sub>2</sub> (Fisher Scientific). A peristaltic pump fed the columns with the weakly prepared synthetic CND.

The following parameters employed for column testing: bed volume, mass of material, flow rate, and hydraulic residence time (HRT) were calculated based on data previously obtained in batch testing (Calugaru et al., 2016; Calugaru et al., 2017).

Tableau 5.1: Dynamic flow testing parameters

Material	Column name	Height (cm)	Bed volume (cm <sup>3</sup> )	Mass (g)	Flow rate (mL/h)	HRT (h)
Raw dolomite	RD	22	276	416	7.8	16
Activated dolomite	AD	17	214	201	7.8	15
WAB	WAB	7.5	94	41	27.6	2
WAW	WAW	7.0	88	39	27.6	2
MAB	MAB	7.6	96	56	27.6	2
MABD	MABD	7.6	96	62	27.6	2
MAW	MAW	7.3	92	65	27.6	2
Dowex resin	DR	7.0	88	73	7.8	4

The treatment objective was to decrease Ni and Zn concentration in the final effluent to below 0.5 mg/L, the monthly Canadian mean for a mining effluent to be discharged into the environment (MMER, 2018). The testing was performed for 119 days. Samples of the treated effluent were collected once a week, and the pH and the Eh were determined (a SevenMulti, Mettler Toledo provided with Inlab Routine Pro electrodes was employed). The samples were then filtered (nylon filters, 0.45- $\mu$ m, VWR), and Ni and Zn concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAA, Agilent Technologies Spectrometer 200 Series). Every three weeks, the concentrations of metals, metalloids, and sulfur were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (Varian, Vista-AX CCO, Palo Alto, California, USA).

### 5.3.3 Geochemical modelling

The thermodynamic geochemical equilibrium model Visual MINTEQ (Visual MINTEQ, 2013) was employed to calculate saturation indices (SI) of potential mineral phases using the treated effluent collected once every three weeks (as described in Section 5.3.2). The model calculates equilibrium distribution of chemical species in aqueous systems according to geochemical processes (dissolution, precipitation, oxidation, reduction, complexation, ion exchange, gas equilibrium). The SI, defined as the logarithmic ratio of  $Q$  (product of ion concentrations) to  $K_{ps}$  (equilibrium constant), indicate if a mineral is susceptible to dissolve, precipitate, or is at equilibrium, with respect to water chemistry. Minerals with  $SI < 0$  are undersaturated (dissolved); at  $SI = 0$  they are at equilibrium; whereas the minerals having  $SI > 0$  are oversaturated and might precipitate. Consequently, VMINTEQ allows direct identification of potential precipitates and helps in the assessment of the metal removal mechanisms. However, this model does not take into account reactions kinetics.

### 5.3.4 Column regeneration and metal recovery experiments

Spent activated dolomite was initially rinsed with an HCl solution (0.00126 M, pH 2.9), at a flow rate of 3.41 mL/min or a HRT of 35 min. Because the metal recovery was not achieved, further rinsing was performed with HCl solution (0.1 M, pH 1). Activated wood ash MAB and MAW were rinsed with 5% w/w NaCl solution (Wang et al., 2009), while MABD with 1M NaNO<sub>3</sub> solution (Pansini et al., 1996), at a flow rate of 1.8 mL/min and a HRT of 33 min.

Since adsorption and ion exchange (in addition to precipitation) were identified as potential mechanisms of Ni and Zn removal by activated dolomite and wood ash (Calugaru et al., 2016; Calugaru et al., 2017), EDTA could have been considered for metal recovery and column regeneration. However, at an industrial scale, EDTA was reported more costly and inappropriate from an environmental point of view, (Shah et al., 2013).

Samples of leachate were analyzed for pH, Eh, and Ni and Zn concentrations, using the same methods and equipment as previously described.

## **5.4 Results and discussion**

### **5.4.1 Treatment efficiency in column study**

During previous batch testing, thermally activated wood ash was the most efficient material in terms of removal capacity and kinetics, followed by the raw ash, and finally by the activated dolomite. Moreover, all materials show higher overall removal capacity for Ni and Zn after activation (Calugaru et al., 2016; Calugaru et al., 2017). Column study confirmed the above observations, as discussed herein.

The column of activated dolomite (AD) successfully treated the synthetic CND for 84 days (pH 6, 51.5 mg/L Ni and 46.5 mg/L Zn). Under the same conditions, the column of raw dolomite (RD) was ineffective (Fig 5.1).

Precisely, raw dolomite would be rather ineffective for Ni or Zn removal from contaminated water without previous activation. This was also reported by Genty et al. (Genty et al., 2012), after AMD treatability testing in dolomite filled columns that increased effluent pH from 3.5 to 5.2 and from 5.5 to 6, which maintained both Ni (7 mg/L) and Zn (2 mg/L) in the form of soluble species.

The column MAW successfully treated the Ni for 88 days and the Zn for 95 days. Under the same conditions, the column MAB treated the Ni for 105 days and the Zn for 112 days, while the duplicate column MABD treated Ni for 105 days and Zn for 119 days. Columns containing raw ash (WAW and WAB, respectively) were less effective. Moreover, the resin released metals into the solution (which was observed mainly for Zn) (Fig 5.2).

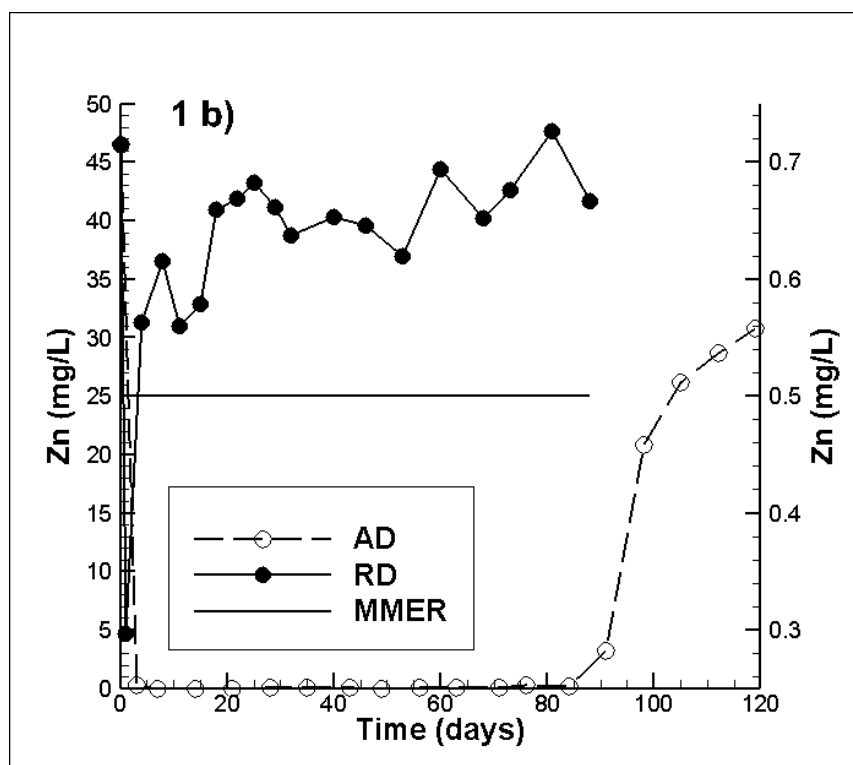
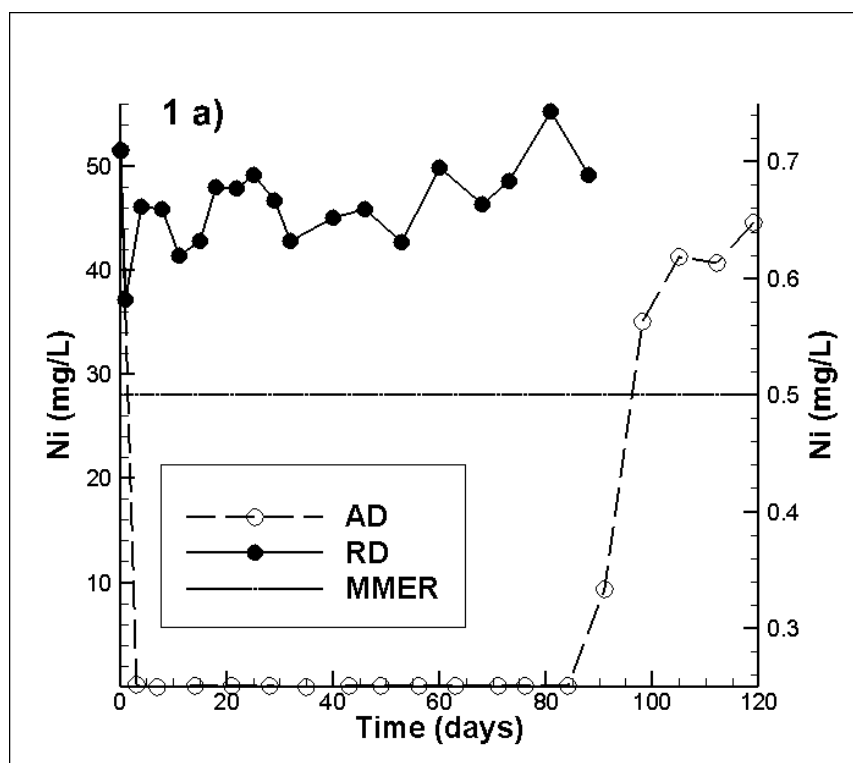


Figure 5.1: Evolution of Ni (a) and Zn (b) concentration during the treatment of synthetic CND by raw and activated dolomite, in column testing.



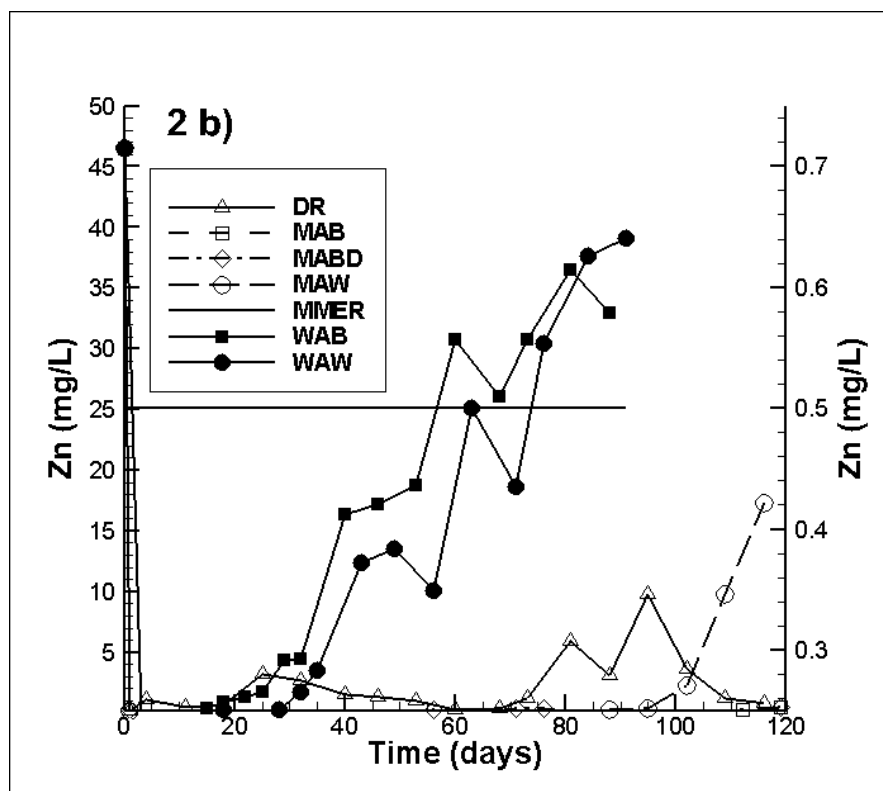
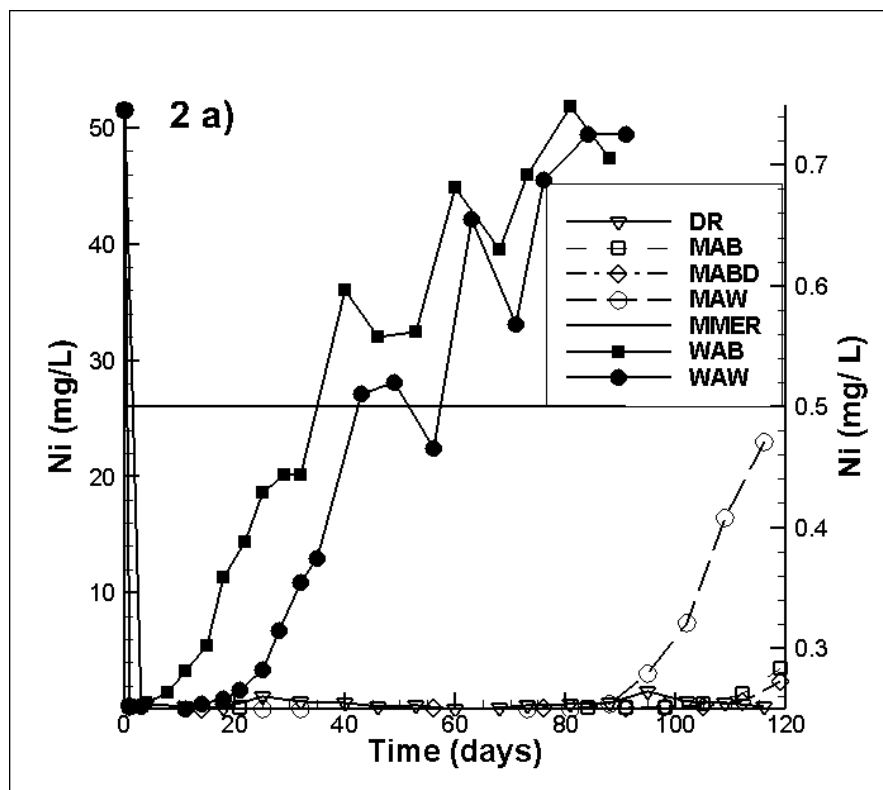


Figure 5.2: Evolution of Ni (a) and Zn (b) concentration during the treatment of synthetic CND by raw and hydrothermally activated wood ash and Dowex resin, in column testing.

Among tested materials, Dowex resin strongly acidified the final effluent (pH ranged from 2.3 to 2.6). Dolomite changed the pH of the treated effluent (7.4 to 5.4) due to the dissolution of  $\text{CaCO}_3$ , whereas in the case of activated dolomite the effluent pH complied with Canadian Metal Mining Effluent Regulation (MMER; 6 to 9.5) (MMER, 2018) from day 21. For MAW and MAB, the circumneutral condition was reached by the treated effluent after 81 and 84 days, respectively (Fig. 5.3). Therefore, the use of activated dolomite and thermally activated ash may require a pH adjustment for the treated effluent to comply with the MMER requirements (MMER, 2018).

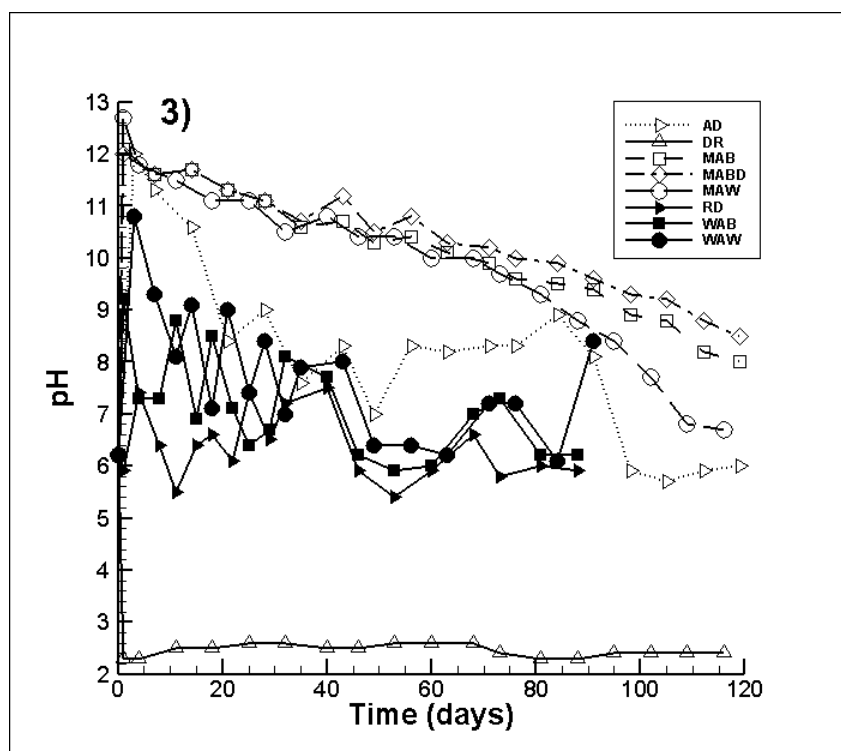


Figure 5.3: Evolution of pH during the treatment of synthetic CND by raw and activated dolomite, wood ash, and Dowex resin, in column testing.

Since the treatment objective was to decrease Ni and Zn concentrations in the final effluent to below 0.5 mg/L (MMER, 2018), removal capacity per material was calculated considering this target. Among modified materials, MAB showed the highest Ni and Zn removal (61.6 – 64.0 mg/g Ni) and (59.1 – 61.6 mg/g Zn). This could be related to the larger specific surface of MAB (22.6  $\text{m}^2/\text{g}$ ) versus MAW (7.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ). A slight difference in the removal capacity was observed between MAB and MABD (Table 5.2). This could be related to material heterogeneity, grain-size

distribution, preferential flow channels, and clogging by precipitation. Moreover, the raw ash WAW showed more efficient than activated dolomite for the removal of both Ni and Zn (12.2 vs. 4.0 mg/g Ni and 22.1 vs. 3.6 mg/g Zn).

Tableau 5.2: Dynamic flow testing results

Column	Mass (g)	Removal capacity		Column capacity		Treated volume	
		(Ni, mg/g)	(Zn, mg/g)	(Ni, mg)	(Zn, mg)	(Ni, L)	(Zn, L)
RD	416						
AD	201	4.0	3.6	810	731	15.7	15.7
WAB	41	0.8	11.3	34	462	0.7	9.9
WAW	39	12.2	22.1	478	862	9.3	18.5
MAB	56	64.0	61.6	3582	3450	69.6	74.2
MABD	62	61.6	59.1	3821	3665	74.2	78.8
MAW	65	46.2	45.0	3002	2926	58.3	62.9
DR	73	2.4	0.1	173.5	8.7	3.4	0.2

At the same time, raw ash WAB showed more efficient than activated dolomite only for the removal of Zn (11.3 mg/g vs. 3.6 mg/g) (Table 5.2). For both types of materials, the following metal removal mechanisms were identified: adsorption, precipitation, and ion exchange (Calugaru et al., 2016; 2017). However, ash specific surface is superior to dolomite (43.8 and 84.6 m<sup>2</sup>/g for WAB and WAW, respectively, vs. 4.2 m<sup>2</sup>/g for activated dolomite). Moreover, cation exchange capacity (CEC) was 138 and 66 meq/100g for WAB and WAW, respectively.

Removal capacity by modified ash was lower in column testing (64 mg/g Ni and 61.6 mg/g Zn for MABD; 46.2 mg/g Ni and 45.0 mg/g Zn for MAW) compared to batch testing (107 mg/g Ni and 294 mg/g Zn for MAB; 123 mg/g Ni and 158 mg/g Zn for MAW) (Calugaru et al., 2017). However, the sorption capacities obtained in batch testing allowed the complete saturation of the modified ash.

Metals, metalloids, and sulfur concentrations during the column treatment by dolomites indicated release of Ca mostly on day 1 (first flush): 54 mg/L by raw dolomite at the beginning of the treatment (afterwards the concentration of Ca was reduced by half) and 313 mg/L by the activated dolomite at the beginning of the treatment (the concentration of Ca was then reduced to 21 mg/L on average).

Moreover, both columns released Mg: for dolomite, the concentration of Mg stabilized around 5 mg/L, while for activated dolomite this concentration was always higher (between 14 and 39 mg/L). As such, the dissolution of the Mg raised the pH of the effluent within the column filled with the activated dolomite. The concentrations of Mn and Pb released by the half-calcined dolomite column were much lower compared to the dolomite column (Table 2C, Annexe C).

The ash released Ca on the average 60 mg/L before and 90 mg/L after the chemical modification. The ash also released small concentrations of Mn and Pb before modification (maximum 0.4 mg/L for Mn and maximum 0.26 mg/L for Pb), whereas in the effluent treated with the modified ash, the Mn and Pb concentrations were below the detection limit of the analytical method (0.006 mg/L for Mn and 0.03 mg/L for Pb) (Table 3C and Table 4C, Annexe C).

Geochemical modelling indicated only undersaturated (dissolved) minerals and other chemical species (e.g., sulfates, divalent cations, oxydes, hydroxydes) in the case of effluent of column RD, which could be related to the low acidic to neutral pH (5.4 to 7.4). Oversaturation of  $\text{Ni(OH)}_2$  and therefore possible precipitation was observed in the case of effluent of column AD (which was also noticed in batch testing) (Calugaru et al., 2016). The same chemical species was found oversaturated in the effluent of the column MAW, whereas for MAB (and MABD) the oversaturated species were zincite and  $\text{Ni(OH)}_2$ . Since the Eh of the treated effluent only had positive values, pH and metal concentrations are crucial for hydroxides precipitation:  $\text{Ni(OH)}_2$  (pH > 9.5) and  $\text{Zn(OH)}_2$  (pH > 8.5) (Takeno, 2005).

#### **5.4.2 Efficiency of column regeneration and metal recovery experiments**

Activated dolomite was rinsed with HCl solution of pH 2.9. The pH of the leachate reached 6 after 30 minutes and stayed around this value. Metal recovery was very low under such conditions. Therefore, a second attempt was carried out with HCl solution of pH 1. The pH of the leachate

reached 6.1 after 30 minutes, then decreased to stabilize around 1.6 (strongly acidic). Under these conditions, reuse of the column reactor was not possible as the activated dolomite was dissolved.

Consequently, the mechanism of Ni and Zn removal by activated dolomite seems to mainly involve precipitation (in the initial column testing the effluent pH was maintained above 8 by MgO dissolution). Therefore, the spent activated dolomite column cannot be reused, but metals can be recovered by dissolution of the spent material within concentrated acid. Further, liquid phase evaporation allows metals recovery in a low-volume solid, which could be employed as source of metals in further metallurgical processes.

Activated wood ash MAB was rinsed with 5% NaCl solution, while the duplicate column MABD was rinsed with 1M NaNO<sub>3</sub> solution. In both cases, metal recovery was very low; therefore, columns could not be regenerated for reusing purpose (Table 5C). Activated wood ash MAW was rinsed with 5% NaCl solution. Metal recovery seemed good (Table 6C). However, 26 L of 5% NaCl solution allowed the recovery of about 301 mg Ni and 295 mg Zn, which represents 10% of the total Ni (3002 mg) and 10% of the total Zn (2926 mg) removed during the column treatment (Table 5.2).

Consequently, the mechanism of Ni and Zn removal by modified wood ash MAB and MAW involved mainly chemical reactions of precipitation (in the initial column testing the effluent pH exceeded 8). The spent material could not be recovered, but it might represent a potential source of Ni (up to 6%) and Zn (up to 5.8%) based on dynamic flow testing results in Table 5.2. Moreover, testing was considered complete when Ni and Zn concentrations in the final effluent reached 0.5 mg/L (MMER, 2018), and not when columns were saturated.

### **5.4.3 Comparison of Ni and Zn removal by different materials under dynamic conditions**

The Ni and Zn removal by various materials, under dynamic conditions, was compared with previously published studies (Table 5.3). However, design information, mathematic modelling, target concentration, as well as contamination levels, are not uniform throughout the studies. As a result, some information is unavailable, but all materials seem effective, although for specific objectives. Nevertheless, comparison is possible, and shows that hydrothermally activated wood ash can be considered a promising material for Ni and Zn removal.

Relative to the present study, activated dolomite showed higher removal capacity for Ni and Zn, under dynamic conditions, than other engineered materials: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activated peanut hull hydrochar (0.07 mg/g Ni) (Xue et al., 2012), Ferrosorp plus, FP (1.03 mg/g Ni and 0.72 mg/g Zn) (Genç-Fuhrman et al., 2008), and waste such as compost (2.48 mg/g Zn) (Warrender et al., 2011), shells (1.72 mg/g Zn) (Warrender et al., 2011), and furnace slag (0.2 mg/g Zn) (Warrender et al., 2011). In the same time, activated dolomite showed comparable removal capacity with alginate fungal biomass (3.7 – 7.41 mg/g Ni and 2.52 – 6.27 mg/g Zn) (Kumar et al., 2011) and tea factory waste (11.13 mg/g Ni, in monometal solution) (Malkoc and Nuhoglu, 2006).

Thermally activated wood ash showed higher removal capacity than all above mentioned materials and others, including bagasse fly ash zeolite (58.2 mg/g Ni) (Shah et al., 2013), fly ash (21.4 mg/g Zn) (Warrender et al., 2011), crab shell (25 mg/g Ni) (Vijayaraghavan et al., 2004), silica-gel-immobilized waste biomass (50 mg/g Ni) (Akar et al., 2009) and *Hevea brasiliensis* activated carbon (26.9 mg/g Ni and 11.81 mg/g Zn) (Kalavathy et al., 2010).

In the particular case of contaminated mine waters, active, semi-passive, or passive treatment technologies are employed. Active technologies require the construction of costly infrastructures, in addition to regular maintenance, operation, and monitoring. In contrast, passive technologies employ low-cost materials and involve chemical (e.g., precipitation, ion exchange, chemisorption) and biological (e.g., oxydo-reduction, bioassimilation) processes that occur in nature to remove metals. Passive technologies are accepted as long-term restoration methods (Warrender et al., 2011; Hengen et al., 2014; Skousen et al., 2017). Moreover, for mine water treatment, HRT is imposed by the field conditions (flow, volume, and charge), while target contaminant concentrations are mandatory. In addition, high volumes of spent material (as waste from mine water treatment) generate unneeded waste management issues.

Several studies on Ni and / or Zn treatment under dynamic conditions consider metal recovery for the purpose of (sorbent) material reuse. However, this approach might become costly and less feasible in the case of spent material issued from field treatment of a mine effluent. In such specific case, acid dissolution (for spent activated dolomite) or metallurgical metal recovery (for spent thermally activated wood ash) seems more appropriate. Moreover, metal recovery reduces treatment costs and avoids the obligation to stabilize metals from leaching.

Tableau 5.3: Comparative removal for Ni and Zn, relative to various materials, under dynamic conditions

Material	Removal (mg/g)		Scale / treatment type	C <sub>0</sub> (mg/L)		C <sub>f</sub> (mg/L)		Effluent type	pH <sub>initial</sub>	pH <sub>final</sub>	Flow rate	HRT	Ref.
	Ni	Zn		Ni	Zn	Ni	Zn						
Activated dolomite	4.0	3.6	Laboratory / column study	51.5	46.5	0.5	0.5	Synthetic CND (Ni, Zn)	6	5.7-12	7.8 mL/h	15 h	Present study
Ash WAB	0.8	11.3				0.5	0.5			5.9-9.2	27.6 mL/h	2 h	
Ash WAW	12.2	22.1				0.5	0.5			6.1-10.8	27.6 mL/h	2 h	
Activated ash MAB	64.0	61.6				0.5	0.5			8-12.1	27.6 mL/h	2 h	
Activated ash MAW	46.2	45.0				0.5	0.5			6.7-12.7	27.6 mL/h	2 h	
Pelletized recovered hydrous ferric oxide	N/A	127	Pilot scale / dynamic flow	<0.01	1.5 Mean 2.2 Max	<0.01	0.9 Mean 1.5 Max	Waste stream of coal mine water treatment	7.8 Mean 8.5 Max	8.7 Mean 11.9 Max	0.6 – 3.5 L/s	49 min	Mayes et al., 2009
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> activated peanut hull hydrochar	0.07	N/A	Laboratory / column study	14.67	N/A	N/A	N/A	Synthetic multimetal solution (Ni, Cd, Cu, Pb)	N/A	N/A	60 mL/h	N/A	Xue et al., 2012
Bagasse fly ash zeolite	58.2	N/A	Laboratory / column study	200	N/A	199 exhaustion	N/A	Synthetic monometal solution	6	N/A	30 mL/h	N/A	Shah et al., 2013
Waste of tea factory	11.13	N/A	Laboratory / column study	100	N/A	55.1	N/A	Synthetic monometal solution	4	N/A	300 mL/h	N/A	Malkoc and Nuhoglu, 2006

Tableau 5.3: Comparative removal for Ni and Zn, relative to various materials, under dynamic conditions (continuation)

Material	Removal (mg/g)		Scale / treatment type	C <sub>0</sub> (mg/L)		C <sub>f</sub> (mg/L)		Effluent type	pH <sub>initial</sub>	pH <sub>final</sub>	Flow rate	HRT	Ref.
	Ni	Zn		Ni	Zn	Ni	Zn						
Fly ash	N/A	21.4	Field / cells	N/A	23.5 Mean	N/A	0.02 Min	Metal mine drainage (Zn, Pb, Cd)	6.3	N/A	6.6 L/h	15 min	Warrender et al., 2011
Compost		2.48					0.08 Min			N/A			
Waste shell		1.72					4.72 Min			N/A	53.4 L/h		
Furnace slag		0.2					10.2 Min			7.4			
Limestone	N/A	N/A	Laboratory anoxic drain	N/A	5.54 Mean	N/A	2.70 Mean	Mine water	7.1-7.5	N/A	140-190 mL/h	14 h	Nuttall and Younger, 2000
			Field anoxic drain		7.33 Mean		5.76 Mean				65 L/h	14 h	
Ferrosorp plus, FP	1.03	0.72	Laboratory / column study	0.153	0.183	0.0006	0.005	Synthetic solution (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn)	6.7-6.8	8.3-8.4	50 mL/h	3h	Genç-Fuhrman et al., 2008
Industrial scrap iron 80% and sand 20%	N/A	N/A	Laboratory / column study	0.021	6.33	0.004	0.024	AMD of inactive Cu mine (open pit)	2.7	6.1	2 mL/h	N/A	Shokes and Möller, 1999
Crab shell	25	N/A	Laboratory / column study	100	N/A	N/A	N/A	Synthetic monometal solution	4.5	4.6-5.6	300 mL/h	N/A	Vijayaraghavan et al., 2004
Silica-gel-waste biomass	50	N/A	Laboratory / column study	100	N/A	N/A	N/A	Synthetic monometal solution	6.5	N/A	300 mL/h	N/A	Akar et al., 2009
<i>Hevea brasiliensis</i> carbon	26.9	11.81	Laboratory / column study	100	100	31.5	16.2	Synthetic monometal solution	N/A	N/A	600 mL/h	N/A	Kalavathy et al., 2010



Tableau 5.3: Comparative removal for Ni and Zn, relative to various materials, under dynamic conditions (continuation)

Material	Removal (mg/g)		Scale / treatment type	C <sub>0</sub> (mg/L)		C <sub>f</sub> (mg/L)		Effluent type	pH <sub>initial</sub>	pH <sub>final</sub>	Flow rate	HR T	Ref.
	Ni	Zn		Ni	Zn	Ni	Zn						
Alginate fungal biomass	3.7	4.84	Laboratory / column study	28	239	N/A	N/A	Electroplating effluent	2.2	N/A	60 mL/h	N/A	Kumar et al., 2011
	5.7	2.52		190	24	N/A	N/A		2.8	N/A			
	4.03	6.27		28	239	N/A	N/A	Synthetic solution	N/A	N/A			
	7.41	2.66		190	24	N/A	N/A		N/A	N/A			

N/A not available

## 5.5 Conclusion

Modification enhanced the efficiency of raw materials (dolomite and wood ash) for Ni and Zn removal in synthetic CND, and stabilized potential contaminants (e.g., Mn, Pb). Among the evaluated materials (raw and modified), thermally activated wood ash could be considered the most promising for Ni and Zn treatment in CND, even though a pH correction might be necessary for the treated effluent.

Spent materials could not be regenerated for reuse, but metals could be recovered following the dissolution of the spent activated dolomite using concentrated acid. Spent activated wood ash could also be used for Ni and Zn recovery as it contained around up to 6% Ni and up to 5.8% Zn, before their saturation. Saturation of columns can also be considered, by a series a supplementary polishing columns filled with the same sorbent.

Further study should be conducted for upscaling the present research using actual neutral mine drainage.

## 5.6 Funding

This research was funded by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Canada Research Chairs Program, the College of Abitibi-Témiscamingue, the industrial partners of CTRI, including Régénération, Iamgold Corporation, Hecla Québec, Canadian Malartic Mine, Technosub, and Organisme Bassin Versant du Témiscamingue, as well as the industrial partners of RIME UQAT-Polytechnique Montréal, including Agnico-Eagle, Canadian Malartic Mine, Goldcorp, Iamgold, Raglan Mine - Glencore, and Rio Tinto.

The funding sources had no involvement in study design, in the collection, analysis, and interpretation of data, in the writing of the report, and in the decision to submit the present article for publication.

**Declaration of interests:** none.

## 5.7 References

- Akar, T., Kaymar, Z., Ulusoy, S., Yuvaci, D., Ozsari, G., Akar, S.T., 2009. Enhanced biosorption of nickel (II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode. *J. Hazard. Mater.* 163, 1134-1141.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., 2002. *Environnement et gestion des rejets miniers*, Presses Internationales Polytechnique.
- Bright, D.A., Sandys, N., 2015. Beyond ML/ARD: the many faces of neutral mine drainage in the context of mine closure, *Mine Closure*, Vancouver, Canada, 1-3 June 2015.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2016. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *J. Hazard. Mater.* 310, 48-55.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2017. Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash. *J. Environ. Sci. Health A* 52, 117-126.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Zagury, G.J., 2018. Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *J. Environ. Manag.* 212, 142-159.
- Frau, F., Medas, D., Da Pelo, S., Wanty, R.B., Cidu, R., 2015. Environmental effects on the aquatic system and metal discharge to the Mediterranean Sea from a near-neutral zinc-ferrous sulfate mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 226:55.
- Genç-Fuhrman, H., Wu, P., Zhou, Y., Ledin, A., 2008. Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent. *Desalination* 226, 357-370.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012. Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environ. Earth Sci.* 66, 2387-2401.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., Johnson, R.H., 2009. Geochemical characterization of seepage and drainage water quality from two sulfide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. *Mine Water Environ.* 28, 30-49.

- Hengen, T.J., Squillace, M.K., O'Sullivan, A.D., Stone, J.J., 2014. Life cycle assessment analysis of active and passive acid mine drainage treatment technologies. *Resour. Conserv. Recy.* 86, 160-167.
- Jones, A., Rogerson, M., Greenway, G., Potter, H.A.B., Mayes, W.M., 2013. Mine water geochemistry and metal flux in a major historic Pb-Zn-F orefield, the Yorkshire Pennines, UK. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7570-7581.
- Kalavathy, H., Karthik, B., Miranda, L.R., 2010. Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and column studies. *Colloids and Surf. B Biointerfaces* 78, 291-302.
- Kučerová, G., Majzlan, J., Lalinská-Voleková, B., Radková, A., Bačík, P., Michňová, J., Šottník, P., Jurkovič, L., Klimko, T., Steininger, R., Göttlicher, J., 2014. Mineralogy of neutral mine drainage in the tailings of siderite-Cu ores in Eastern Slovakia. *Can. Mineral.* 52, 779-798.
- Kumar, R., Bhatia, D., Singh, R., Rani, S., Bishnoi, N.R., 2011. Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column. *Int. Biodeterior. & Biodegradation* 65, 1133-1139.
- Lee, J.Y., Choi, J.C., Yi, M.J., Kim, J.W., Cheon, J.Y., Choi, Y.K., Choi, M.J., Lee, K.K., 2005. Potential groundwater contamination with toxic metals in and around an abandoned Zn mine, Korea. *Water Air Soil Pollut.* 165, 167-185.
- Lindsay, M.B.J., Condon, P.D., Jambor, J.L., Lear, K.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2009. Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage. *Appl. Geochem.* 24, 2212-2221.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochem.* 57, 157-177.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y., 2006. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 135, 328-336.
- Mayes, W.M., Potter, H.A.B., Jarvis, A.P., 2009. Novel approach to zinc removal from circum-neutral mine waters using pelletised recovered hydrous ferric oxide. *J. Hazard. Mater.* 162, 512-520.

- Ministry of Justice Government of Canada, 2018, Metal Mining Effluent Regulations (MMER). <http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2002-222/> (accessed 31 October 2018).
- Nordstrom, K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16.
- Nuttall, C.A., Younger, P.L., 2000. Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Water Res.* 34, 1262-1268.
- Pansini, M., Colella, C., Caputo, D., de’Gennaro, M., Langella, A., 1996. Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water. *Microporous Mater.* 5, 357–364.
- Rakotonimaro, T., Neculita, C.M., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2017. Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 73-91.
- Sapsford, D.J., 2013. New perspectives on the passive treatment of ferruginous circumneutral mine waters in the UK. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7827-7836.
- Shah, B.A., Mistry, C.B., Shah, A.V., 2013. Sequestration of Cu(II) and Ni(II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetic and column dynamics. *Chem. Eng. J.* 220, 172-184.
- Shokes, T.E., Möller, G., 1999. Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 33, 282-287.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M., Kleinmann, R.L., 2017. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 36, 133-153.
- Song, H., Yim, G.-J., Ji, S.-W., Neculita, C.M., Hwang, T., 2012. Pilot-scale passive bioreactors for the treatment of acid mine drainage: Efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal. *J. Environ. Manag.* 111, 150-158.
- Stantec Consulting Ltd., 2004. Review of water quality issues in neutral pH drainage: examples and emerging priorities for the mining industry in Canada, Report prepared for the MEND initiative.

- Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Geological Survey of Japan.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., 2004. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *J. Hazard. Mater.* 113, 223-230.
- Visual MINTEQ version 3.1., 2013 <http://vminteq.lwr.kth.se/> (accessed 31 October 2018).
- Wang, C., Li, J., Sun, X., Wang, L., Sun, X., 2009. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *J. Environ. Sci.* 21, 127-136.
- Warrender, R., Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Florence, K.M., Brown, A.R., Sapsford, D.J., Howell, R.J., Dey, M., 2011. Field trials of low-cost reactive media for the passive treatment of circum-neutral metal mine drainage in Mid-Wales, UK. *Mine Water Environ.* 30, 82-89.
- Westholm, L.J., Repo, E., Sillanpää, M., 2014. Filter materials for metal removal from mine drainage – a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 9109-9128.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A.R., 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column test. *Chem. Eng. J.* 200-202, 673-680.
- Yim, G., Ji, S., Cheong, Y., Neculita, C.M., Song, H., 2015. The influence of the amount of organic substrate on the performance of pilot-scale passive bioreactors for acid mine drainage treatment. *Environ. Earth Sci.* 73, 4717-4727.

## CHAPITRE 6 ANALYSE TECHNICO-ÉCONOMIQUE

### 6.1 Définition des paramètres d'exploitation et opératoires

Une étude technico-économique a été réalisée dans le cadre de ce projet de doctorat afin d'évaluer les coûts d'opération d'une usine de traitement d'eaux minières contaminées par de l'As ou du Ni et du Zn. Le modèle économique développé comprend jusqu'à 100 paramètres incluant tous les paramètres d'exploitation de base ainsi que les paramètres de production des matériaux modifiés.

Les paramètres d'exploitation de base du modèle économique considérés dans le cadre de la présente étude technico-économique sont les suivants :

- Capacité de traitement de l'usine de traitement des eaux, exprimée en m<sup>3</sup> d'effluent contaminé traité/jour;
- Période d'opération, exprimée en jours/an;
- Volume d'effluent traité, exprimé en m<sup>3</sup> d'effluent contaminé traité/an;
- Concentration initiale en contaminant à traiter, exprimée en mg/L;
- Capacité de traitement du matériau modifié (ou non), exprimée en mg contaminant/g matériau;
- Quantité de contaminant à enlever, exprimée en g/jour;
- Quantité de matériau à modifier nécessaire, exprimée en kg/jour;
- Quantités de réactifs nécessaires, exprimées en kg/jour;
- Facteur de sécurité sur le dimensionnement des équipements de 20% (Pasquier et al., 2016);
- Facteur d'efficacité d'opération de 90%;
- Perte de masse lors des traitements successifs de la matière première qui est variable selon les paramètres suivants: i) les caractéristiques de la matière première telles que le taux d'humidité ou la perte au feu; ii) les rendements des différentes étapes de la méthode de modification de la matière première.

Les paramètres de fabrication des matériaux modifiés considérés dans le modèle économique développé sont groupés selon les catégories suivantes :

- Coût unitaire de la matière première (variable selon le fournisseur) exprimé en \$CAD/tonne;

- Coût de transport de la matière première qui comprend le coût de chargement du camion ainsi que le coût de transport par camion et la distance à parcourir qui diffère selon la matière première considérée, exprimé en \$CAD/tonne;
- Coût des réactifs utilisés lors de la modification de la matière première estimé selon le coût unitaire de chaque réactif et de la quantité nécessaire (définie selon la quantité consommée lors des essais en laboratoire et du taux estimé de recirculation des solutions de traitement), exprimé en \$CAD/kg de matériau;
- Coût des équipements nécessaires au prétraitement de la matière première (modification) estimé selon les paramètres suivants: i) le temps de traitement des matériaux afin d'obtenir le produit intermédiaire ou final, ii) la capacité de traitement et le coût unitaire de chaque équipement, iii) la période d'amortissement de chaque équipement (estimée à 10 ans selon le caractère corrosif de certains réactifs chimiques) permettant d'évaluer la quantité de matériau produite durant la durée de vie de l'équipement, exprimé en \$ CAD/kg de matériau;
- Coût énergétique des équipements estimé selon la puissance et la consommation en électricité de chaque équipement ainsi que le coût unitaire de l'électricité, exprimé en \$ CAD/kg de matériau.

Ces paramètres peuvent être modifiés, afin d'adapter le modèle technico-économique d'un point de vue technologique (e.g. composition initiale de l'effluent, efficacité des matériaux modifiés) et économique (e.g. mise à jour des coûts unitaires des consommables tels que les produits chimiques, l'électricité, le gaz).

Les hypothèses du modèle sont les suivants :

- La capacité d'enlèvement des contaminants, par les matériaux modifiés est celle issue des essais en batch;
- La contamination des effluents est de 1 mg As / L, de 3,7 mg Ni / L [typique d'un effluent réel de la région de l'Abitibi-Témiscamingue, Calugaru et al. (2017)] et de 9,1 mg/L Zn, respectivement [typique d'un effluent réel de la région de l'Abitibi-Témiscamingue, Calugaru et al. (2017)];



- Les matériaux sont laissés sur place après le traitement, donc le coût de gestion des rejets n'est pas prévu dans l'analyse technico-économique;
- La récupération des métaux / la régénération des matériaux saturés, ne sont pas considérés;
- Les coûts liés au traitement de l'eau par ces matériaux, ne sont pas pris en compte (main d'œuvre, équipement);
- Le coût d'ajustement du pH n'a pas été pris en compte;
- Le taux d'intérêt sur l'ammortissement des équipements n'a pas été pris en compte.

Il est à noter que les calculs ont été réalisés pour une usine de 100 m<sup>3</sup>/jour et pour une usine de 1000 m<sup>3</sup>/jour. Cependant, la capacité de l'usine de traitement influence seulement les coûts d'achat des équipements ainsi que leurs coûts énergétiques. Pour ce qui est des coûts du biochar et de la cendre de Wood Ash Industries, ils ont été fournis par la compagnie, tandis que la cendre de Boralex est gratuite. L'information des coûts pour la dolomite et les réactifs a été prise du site internet [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com). Le coût de l'électricité provient de Hydro-Québec ([www.hydroquebec.com/affaires/espace-clients/tarifs](http://www.hydroquebec.com/affaires/espace-clients/tarifs)). Les coûts liés au transport ont été tirés de la référence Pasquier et al. (2016) tandis que le prix de l'eau de la référence Coudert et al. (2013). Tous les paramètres du modèle économique sont détaillés dans l'Annexe D. Il faut noter que les tableaux présentés à l'Annexe D proviennent des fichiers Excel développés afin de réaliser l'analyse technico-économique de ce projet. Tous ces paramètres peuvent être modifiés, comme par exemple : la concentration des contaminants ciblés, la capacité de l'usine de traitement, etc. De plus, de nouveaux contaminants peuvent être intégrés, sous condition de déterminer au préalable la capacité de traitement des matériaux modifiés dans la présente étude pour ces nouveaux contaminants.

Dans le cadre du présent projet de doctorat, le traitement de l'eau contaminée a été réalisée par des colonnes de traitement (Figure 6.1), le TRH étant de 1h dans le cas du biochar greffé de Fe, 2h pour les cendres modifiées, et 15h dans le cas de la dolomite mi-calcinée (Chapitres 4 et 5 de la présente thèse). La corrélation entre le débit de l'effluent à traiter (Q), le TRH, et le volume de sorbant employé est la suivante :

$$Q = (n \cdot V_T) / \text{TRH} \quad (6.1)$$

Pour le design des colonnes, plusieurs paramètres caractéristiques du matériau sorbant ont été employés : porosité ( $n$ ), densité, capacité de traitement (mg contaminant/g sorbant). À titre d'exemple, les calculs réalisés pour les mini-colonnes (Chapitres 4 et 5 de la présente thèse) sont détaillés dans l'Annexe D.

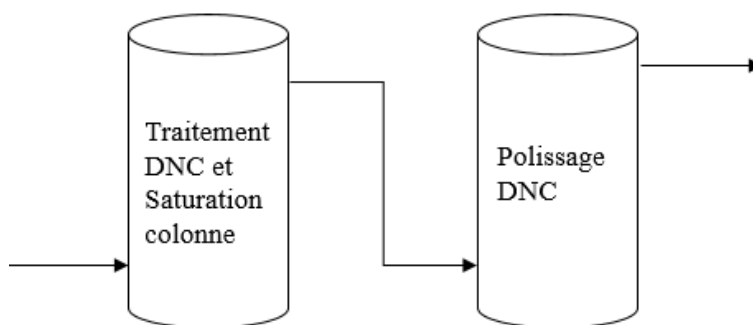


Figure 6.1: Colonnes de traitement du DNC

L'alimentation des colonnes est réalisée à l'aide de pompes péristaltiques. L'écoulement antigravitationnel vise à éviter la formation des canaux préférentiels d'écoulement et le colmatage, il vise aussi à bien exploiter la totalité de la surface du matériau.

Cependant, Walker et al. (2005) ont employé la dolomite dans des réacteurs de 8000 L, avec agitation réalisée par air comprimé, afin de traiter des eaux usées de chantier naval (Figure 6.2).

Les matériaux développés dans le cadre de la présente recherche peuvent également être utilisés dans des tranchées, ou des barrières réactives perméables (Czurda et Haus, 2002), dans ce cas la topographie des lieux peut être mise à profit afin d'éliminer les pompes, il reste à considérer le coût des travaux et des matériaux employés en supplément (géomembranes; géotextiles, etc.).

Étant donné qu'il y a plusieurs possibilités d'employer, à des fins de traitement des effluents, les matériaux modifiés dans le cadre de la présente étude, ces coûts liés à l'exploitation n'ont pas été pris en compte.

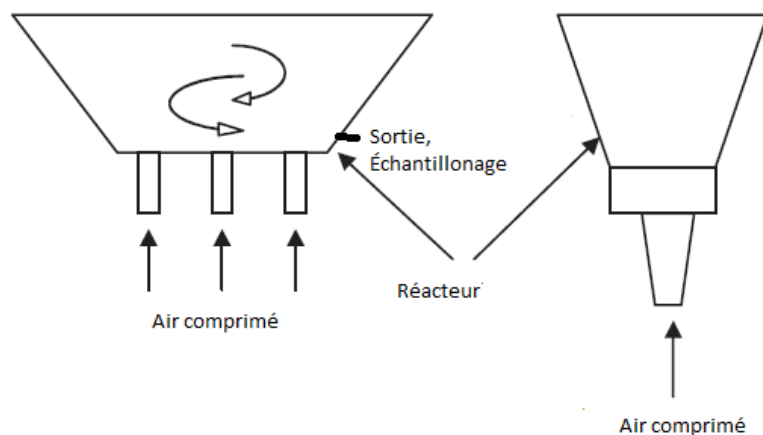


Figure 6.2: Réacteur de traitement du DNC (adapté de Walker et al., 2005)

Il est aussi à noter que les capacités d'enlèvement des contaminants (As, Ni et Zn) des matériaux modifiés employés dans la présente étude, ont été déterminées par des essais de type batch sur des effluents synthétiques et extrapolées sur les effluents traités dans la modélisation technico-économique.

## 6.2 Cas 1 : Coût de traitement de l'As des effluents miniers contaminés

Le coût de traitement de l'As d'un effluent minier contaminé, pour une concentration initiale de 1 mg As/L, est détaillé dans le Tableau 6.1 (données tirées de l'Annexe D). Le traitement est réalisé par du biochar greffé de Fe, le Fe provenant de  $\text{FeCl}_3$ . La Figure 6.3 présente les étapes de production du biochar greffé de Fe (il est à noter que le réacteur de contact entre le Fe et le biochar est un réacteur agité, avec agitation mécanique). Plus de détails concernant la méthode de modification du biochar sont fournis dans le Chapitre 3 de la présente thèse.

Il est à observer qu'une augmentation de la capacité de l'usine de traitement ne diminue pas le coût de traitement. Ainsi, pour 1 m<sup>3</sup> d'effluent, cette diminution de coût s'étend de 14,49 à 14,24\$CAD/m<sup>3</sup>, soit une diminution de seulement 1,7% lorsque la capacité de traitement de l'usine augmente de 100 à 1 000 m<sup>3</sup>/jour. Ceci s'explique par l'importante pondération du coût en  $\text{FeCl}_3$  employé pour modifier le biochar (représente entre 92 et 94% du coût total de traitement), dans

l'évaluation du coût total de fabrication du biochar modifié, et qui n'est pas ou peu influencé par la capacité de traitement de l'usine.

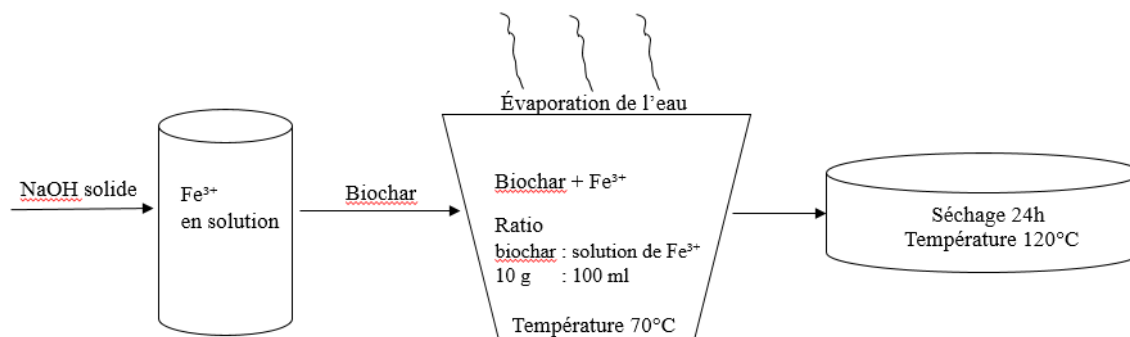


Figure 6.3: Étapes de production du biochar greffé de Fe

Étant donné que la majorité des coûts de traitement de l'As par sorption sur du biochar greffé de Fe provient de l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  comme source de fer, une seconde simulation technico-économique a été réalisée en remplaçant le  $\text{FeCl}_3$  par le  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Tableau 6.2) afin d'identifier, s'il est possible, de réduire les coûts de production du biochar modifié et par conséquent de traitement de l'As.

En remplaçant le  $\text{FeCl}_3$  par le  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , en tant que source de  $\text{Fe}^{3+}$  pour la greffe de Fe sur le biochar, les coûts d'opération pour traiter  $1 \text{ m}^3$  d'effluent contaminé à  $1 \text{ mg As/L}$  ont été diminués à 9,63 et 9,38 \$CAD/ $\text{m}^3$  pour une usine qui traite  $100 \text{ m}^3/\text{jour}$  et  $1000 \text{ m}^3/\text{jour}$ , respectivement. La diminution du coût de traitement, de 33,5%, pour l'usine de  $100 \text{ m}^3/\text{jour}$ , et de 34%, pour l'usine de  $1000 \text{ m}^3/\text{jour}$ , provient de la diminution du coût de la source de Fe employée pour greffer le biochar (13,39 \$CAD/kg de biochar pour  $\text{FeCl}_3$  versus 8,53 \$CAD/kg de biochar pour  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). En effet, le réactif utilisé comme source de  $\text{Fe}^{3+}$  pour la greffe de Fe sur le biochar, représente l'élément de coût le plus important pour la fabrication du biochar modifié, et par conséquent pour le coût de traitement de l'effluent contaminé en As, ayant une pondération de 88,5%, pour l'usine de  $100 \text{ m}^3/\text{jour}$ , et de 90,9%, pour l'usine de  $1000 \text{ m}^3/\text{jour}$ , lors de l'utilisation de sulfate ferrique (données tirées du Tableau 6.2, détaillées dans l'Annexe D).

Afin d'interpréter ces coûts dans le contexte des matériaux déjà disponibles ou déjà produits pour le traitement de l'As, quelques exemples sont discutés au paragraphe suivant.

L'alumine activée (AA-400G), l'alumine activée modifiée par du Fe (AA-FS50), l'oxyde ferrique (Bayoxide E-33), l'hydroxyde ferrique (GFH), le dioxyde de titane (Metsorb G), la zéolite modifiée par du Fe (Z-33 Rev B) et le Fe modifié par du S (SMI) peuvent être employés dans le traitement de l'As de l'eau potable. Leurs coûts de fabrication (incluant capital, opération et entretien) sont les suivants : \$US 2,2/kg (\$CAD 2,9/kg); \$US 2,8/kg (\$CAD 3,7/kg); \$US 12,1/kg (\$CAD 15,9/kg); \$US 6,6/kg (\$CAD 8,7/kg); \$US 13,2/kg (\$CAD 17,3/kg); \$US 0,5/kg (\$CAD 0,7/kg) et \$US 8,8/kg (\$CAD 11,6/kg) (Mouzourakis et al., 2017). Cependant, le coût de fabrication n'est pas suffisant pour la comparaison, car la capacité d'enlèvement de l'As diffère d'un matériau à l'autre. Aux fins de comparaison, le coût d'opération pour traiter 1 m<sup>3</sup> d'effluent contaminé à 1 mg As/L pour l'usine qui traite 1000 m<sup>3</sup>/jour, soit de 9,38 \$CAD/m<sup>3</sup>, a été converti en \$CAD/g As traité, ce qui revient à 9,38 \$CAD/g As traité, ou 7,14 \$US/g As traité. Kumar et al. (2008), ont indiqué des coûts inférieurs à ces valeurs, soit 3,51 et 5,14 \$US/g As, traité par de l'hydroxyde de Fe granulaire, et 1,00 à 5,00 \$US/g As, traité par du sable recouvert par de l'hydroxyde de Fe. Des coûts inférieurs même à 1,00 \$US/g As traité ont été obtenus avec du Fe zérovalent (0,60 \$US/g As) et par coagulation avec de l'hydroxyde de Fe (0,09 \$US/g As). Pour la coagulation avec de l'hydroxyde de Fe, la capacité d'enlèvement de l'As est de 4,6 mg/g ce qui représente 60% de la capacité d'enlèvement de l'As par le biochar greffé de Fe. Cependant, le coût de l'hydroxyde de Fe est de seulement 0,52 \$CAD/kg (0,4 \$US/kg) comparativement à 70 \$CAD/kg pour le biochar greffé de Fe (Kumar et al., 2008).

Tableau 6.1: Structure du coût de traitement de l'As par biochar greffé de Fe provenant du FeCl<sub>3</sub>

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en As, mg/L	1			1		
Capacité d'enlèvement de l'As du biochar modifié, mg/g	7,47			7,47		
Quantité d'As à enlever, g/jour	100			1000		
Quantité de matériau nécessaire, kg/jour	13,4			133,9		
Quantité de biochar utilisée, kg/jour	11,2			111,6		
Coût unitaire d'achat du biochar <sup>1</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,12	0,01	0,092	0,12	0,01	0,094
Coût unitaire de transport du biochar <sup>2</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,01	0,01	0,004	0,01	0,01	0,004
Coût de la cuve agitée pour modifier le biochar <sup>3</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,03	0,01	0,022	0,01	0,01	0,008
Coût énergétique de la cuve <sup>4</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,27	0,03	0,207	0,04	0,01	0,031
Coût de FeCl <sub>3</sub> pour modifier le biochar <sup>5</sup> , \$CAD/kg biochar brut	120	13,39	92,388	120	13,39	94,017
Coût de NaOH <sup>5</sup> , \$CAD/kg biochar brut	3,5	0,39	2,695	3,5	0,39	2,742
Coût de l'étuve pour modifier le biochar <sup>3</sup> , \$CAD/kg biochar brut	2,85	0,32	2,198	1,16	0,13	0,909
Coût énergétique de l'étuve <sup>4</sup> , \$CAD/kg biochar brut	3,11	0,35	2,394	2,80	0,31	2,195
Total, \$CAD/kg biochar brut	129,89			127,64		
Total, \$CAD/kg biochar modifié (rendement 120%)	108,24			106,36		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent traité	<b>14,49</b>	14,49	100	<b>14,24</b>	14,24	100

<sup>1</sup> <https://woodash.net/><sup>2</sup> Pasquier et al., 2016<sup>3</sup> <https://www.indiamart.com/proddetail/indirect-fired-rotary-kilns-7228809833.html><sup>4</sup> <http://www.hydroquebec.com/affaires/espace-clients/tarifs/><sup>5</sup> <https://www.alibaba.com/>

Tableau 6.2: Structure du coût de traitement de l'As par biochar greffé de Fe provenant du  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en As, mg/L	1			1		
Capacité d'enlèvement de l'As du biochar modifié, mg/g	7,47			7,47		
Quantité d'As à enlever, g/jour	100			1000		
Quantité de matériau nécessaire, kg/jour	13,4			133,9		
Quantité de biochar utilisée, kg/jour	11,2			111,6		
Coût unitaire d'achat du biochar <sup>1</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,12	0,01	0,139	0,12	0,01	0,143
Coût unitaire de transport du biochar <sup>2</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,01	0,01	0,007	0,01	0,01	0,007
Coût de la cuve agitée pour modifier le biochar <sup>3</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,03	0,01	0,033	0,01	0,01	0,011
Coût énergétique de la cuve <sup>4</sup> , \$CAD/kg biochar brut	0,27	0,03	0,311	0,04	0,01	0,047
Coût de $\text{FeCl}_3$ pour modifier le biochar <sup>5</sup> , \$CAD/kg biochar brut	76,44	8,53	88,5	76,44	8,53	90,9
Coût de $\text{NaOH}$ <sup>5</sup> , \$CAD/kg biochar brut	3,5	0,39	4,05	3,5	0,39	4,16
Coût de l'étuve pour modifier le biochar <sup>3</sup> , \$CAD/kg biochar brut	2,85	0,32	3,31	1,16	0,13	1,38
Coût énergétique de l'étuve <sup>4</sup> , \$CAD/kg biochar brut	3,11	0,35	3,60	2,80	0,31	3,33
Total, \$CAD/kg biochar brut	86,33			84,08		
Total, \$CAD/kg biochar modifié (rendement 120%)	71,94			70,06		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent traité	<b>9,63</b>	9,63	100	<b>9,38</b>	9,38	100

## 6.3 Cas 2 - Coût de traitement du Ni et du Zn des effluents miniers contaminés

### 6.3.1 Dolomite mi-calcinée

Les coûts de traitement avec de la dolomite mi-calcinée d'un effluent minier contaminé contenant 3,7 mg Ni/L et d'un effluent minier contaminé contenant 9,1 mg Zn/L sont détaillés dans les Tableaux 6.3 et 6.4 (données tirées de l'Annexe D). La Figure 6.4 présente le schéma de production de la dolomite mi-calcinée. Plus de détails concernant la méthode d'obtention de la dolomite mi-calcinée sont fournis dans le Chapitre 4 de la présente thèse, ainsi que dans l'étude de Calugaru et al. (2016).

Le coût de traitement de l'effluent contaminé en Ni est estimé à 1,41 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour, et à 0,53 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour une usine qui traite 1000 m<sup>3</sup>/jour. La différence de coûts d'opération s'explique par le coût d'amortissement du four nécessaire pour la calcination de la dolomite, qui, exprimé en \$CAD/kg dolomite brute est divisé par un facteur de 4, soit de 0,85 à 0,21 \$CAD/kg dolomite brute, lors de l'augmentation de la capacité de l'usine. Le coût énergétique du four diminue aussi de moitié, soit de 0,59 à 0,30 \$CAD/kg dolomite. En résumé, pour le traitement du Ni par la dolomite mi-calcinée, l'impact le plus élevé dans les coûts de traitement provient de l'achat (56,6% pour 100 m<sup>3</sup>/jour versus 36,8% pour 1 000 m<sup>3</sup>/jour) et de la consommation énergétique (39,4% pour 100 m<sup>3</sup>/jour versus 52,6% pour 1 000 m<sup>3</sup>/jour) du four requis pour la calcination et non de la matière première elle-même (4,0% pour 100 m<sup>3</sup>/jour et 10,6% pour 1000 m<sup>3</sup>/jour).

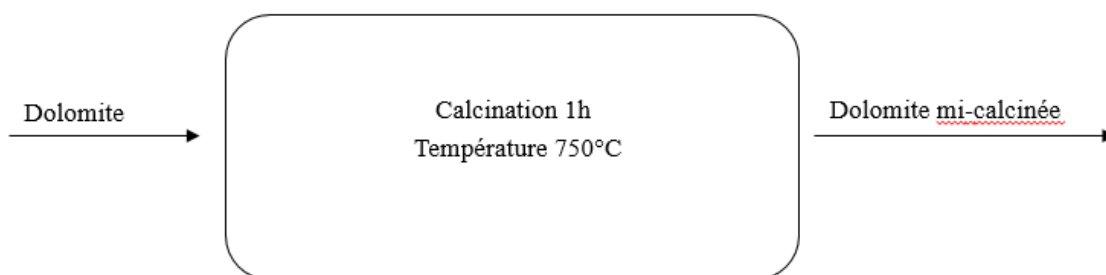


Figure 6.4: Schéma de production de la dolomite mi-calcinée



Le coût de traitement de l'effluent contaminé en Zn est estimé à 0,90 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour, et à 0,40 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour une usine qui traite 1000 m<sup>3</sup>/jour. La même tendance est observable en comparant le coût de traitement de l'effluent contaminé en fonction de la capacité de l'usine, et l'explication de cette tendance est la même, soit l'impact de l'achat et de la consommation énergétique du four dans l'estimation des coûts d'opération de la filière de traitement de l'effluent.

Si l'on compare le coût de traitement de l'effluent contaminé en Ni au coût de traitement de l'effluent contaminé en Zn pour l'usine de 100 m<sup>3</sup>/jour, la différence est assez importante, soit une diminution de 36% (de 1,41 à 0,90 CAD/m<sup>3</sup>). Ceci s'explique par le fait que les capacités de la dolomite à enlever les deux contaminants sont différentes : soit 12,2 mg/g pour le Zn et 4,7 mg/g pour le Ni. Dans le cas de l'usine traitant 1000 m<sup>3</sup>/jour, la différence dans le coût de traitement n'est pas aussi importante, les deux valeurs étant assez faibles (soit 0,53 CAD/m<sup>3</sup> pour l'effluent contaminé en Ni et 0,40 CAD/m<sup>3</sup> pour l'effluent contaminé en Zn). Cependant, cela représente une diminution des coûts d'opération de 24,5%, provenant de la capacité d'enlèvement différente de la dolomite, envers les deux contaminants étudiés. Plus la capacité de sorption d'un contaminant donné par un matériau modifié est efficace, plus les coûts de traitement sont faibles, ce qui est logique étant donné que les coûts de traitement sont principalement influencés par les coûts d'achat et de consommation énergétique du four nécessaire à la modification des matériaux.

Tableau 6.3: Structure du coût de traitement du Ni par la dolomite mi-calcinée

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en Ni, mg/L	3,7			3,7		
Capacité d'enlèvement du Ni par la dolomite mi- calcinée, mg/g	4,7			4,7		
Quantité de Ni à enlever, g/jour	370			3700		
Quantité dolomite mi- calcinée nécessaire pour traiter Ni, kg/jour	78,7			787,2		
Quantité de dolomite utilisée pour traiter le Ni, kg/jour	94,5			944,7		
Coût unitaire d'achat de la dolomite (transport inclus) <sup>2,5</sup> , \$CAD/kg dolomite brute	0,06	0,06	4,0	0,06	0,06	10,6
Coût du four pour calciner la dolomite <sup>2,5</sup> , \$CAD/kg dolomite brute	0,85	0,80	56,6	0,21	0,20	36,8
Coût énergétique du four <sup>4</sup> , \$CAD/kg dolomite brute	0,59	0,56	39,4	0,30	0,28	52,6
Total, \$CAD/kg dolomite brute	1,49			0,56		
Total, \$CAD/kg dolomite mi-calcinée	1,79			0,68		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent 3,7 mg / L Ni traité	<b>1,41</b>	1,41	100	<b>0,53</b>	0,53	100

Tableau 6.4: Structure du coût de traitement du Zn par la dolomite mi-calcinée

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en Zn, mg/L	9,1			9,1		
Capacité d'enlèvement du Zn par la dolomite mi- calcinée, mg/g	12,2			12,2		
Quantité de Zn à enlever, g/jour	910			9100		
Quantité dolomite mi- calcinée nécessaire pour traiter Zn, kg/jour	74,6			745,9		
Quantité de dolomite utilisée pour traiter le Zn, kg/jour	89,5			895,1		
Coût unitaire d'achat de la dolomite (transport inclus) <sup>2,5</sup> , \$CAD/kg dolomite brute	0,06	0,05	6,0	0,06	0,05	13,4
Coût du four pour calciner la dolomite <sup>2,5</sup> , \$CAD/kg dolomite brute	0,35	0,31	34,7	0,09	0,08	19,2
Coût énergétique du four <sup>4</sup> , \$CAD/kg dolomite brute	0,60	0,53	59,3	0,30	0,27	67,4
Total, \$CAD/kg dolomite brute	1,01			0,45		
Total, \$CAD/kg dolomite mi-calcinée	1,21			0,54		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent 9,1 mg / L Zn traité	<b>0,90</b>	0,90	100,0	<b>0,40</b>	0,40	100,0

### 6.3.2 Cendres modifiées

Le coût de traitement du Ni, ainsi que du Zn, des mêmes effluents miniers, cette fois-ci traités par de la cendre de Boralex modifiée par fusion alcaline suivie par un traitement hydrothermal, sont détaillés dans les Tableaux 6.5 et 6.6 (données tirées de l'Annexe D). Une deuxième qualité de cendre, provenant de Wood Ash Industries, Kirkland Lake, Ontario, produite par l'usine de co-génération de Kirkland Lake a aussi été modifiée par fusion alcaline et traitement hydrothermal et ses performances évaluées pour le traitement du Ni et du Zn de ces mêmes effluents (détaillés dans les Tableaux 6.7 et 6.8). La Figure 6.5 présente les étapes de production de la cendre modifiée. Plus de détails concernant la méthode de modification des cendres sont fournis dans le Chapitre 4 de la présente thèse, ainsi que dans l'article de Calugaru et al. (2017).

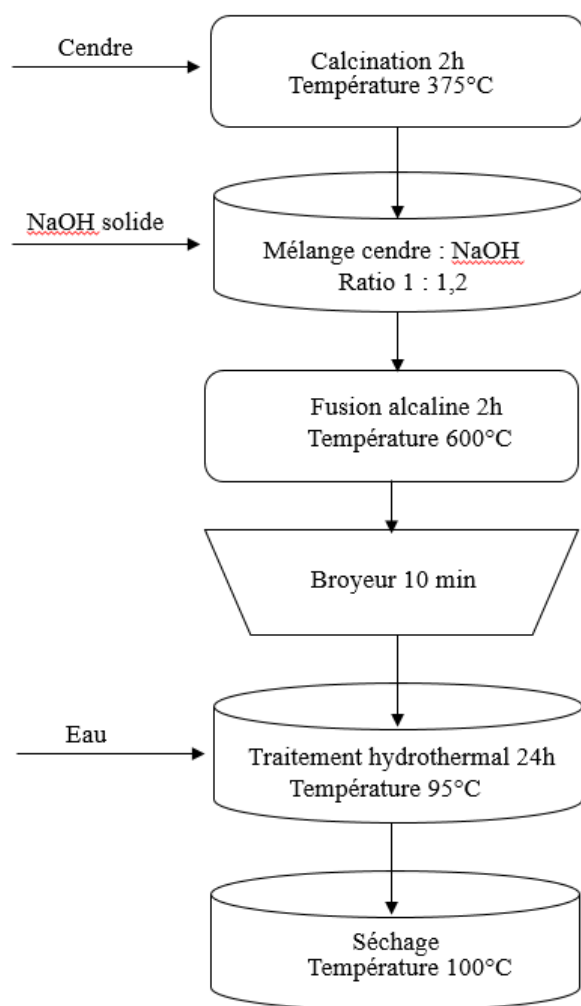


Figure 6.5: Étapes de production de la cendre modifiée

Tableau 6.5: Structure du coût de traitement du Ni par la cendre de Boralex modifiée

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en Ni, mg/L	3,7			3,7		
Capacité d'enlèvement du Ni par la cendre modifiée, mg/g	107			107		
Quantité de Ni à enlever, g/jour	370			3700		
Quantité cendre modifiée nécessaire pour traiter Ni, kg/jour	3,5			34,6		
Quantité de cendre utilisée pour traiter le Ni, kg/jour	4,05			40,5		
Coût unitaire d'achat de la cendre (transport inclus) <sup>2</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,02	0,01	0,10	0,02	0,01	0,25
Coût du four incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	4,46	0,15	29,41	2,05	0,07	32,51
Coût du tamis rotatif incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,02	0,01	0,18	0,04	0,01	0,62
Coût de NaOH <sup>5</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,37	0,01	2,42	0,37	0,01	5,82
Coût de l'étuve incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	4,46	0,15	29,41	2,05	0,07	32,51
Coût du broyeur incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	2,24	0,08	14,78	0,60	0,02	9,55
Coût de la cuve agitée incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,63	0,06	10,76	0,32	0,01	5,01
Coût de l'eau <sup>6</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,53	0,02	3,52	0,53	0,02	8,46
Coût du séchoir incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,44	0,05	9,48	0,30	0,01	4,82
Total, \$CAD/kg cendre modifiée	15,18			6,29		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent traité	<b>0,53</b>	0,53	100,0	<b>0,22</b>	0,22	100,0

<sup>6</sup> Coudert et al., 2013

Tableau 6.6: Structure du coût de traitement du Zn par la cendre de Boralex modifiée

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en Zn, mg/L	9,1			9,1		
Capacité d'enlèvement du Zn par la cendre modifiée, mg/g	294			294		
Quantité de Zn à enlever, g/jour	910			9100		
Quantité cendre modifiée nécessaire pour traiter Zn, kg/jour	3,1			31		
Quantité de cendre utilisée pour traiter le Zn, kg/jour	3,62			36,2		
Coût unitaire d'achat de la cendre (transport inclus) <sup>2</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,02	0,01	0,10	0,02	0,01	0,24
Coût du four incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	4,63	0,14	28,97	2,13	0,07	32,74
Coût du tamis rotatif incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,03	0,01	0,18	0,04	0,01	0,56
Coût de NaOH <sup>5</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,37	0,01	2,30	0,37	0,01	5,65
Coût de l'étuve incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	4,63	0,14	28,97	2,13	0,07	32,74
Coût du broyeur incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	2,46	0,08	15,35	0,62	0,02	9,59
Coût de la cuve agitée incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,77	0,05	11,09	0,34	0,01	5,24
Coût de l'eau <sup>6</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,53	0,02	3,34	0,53	0,02	8,21
Coût du séchoir incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,55	0,05	9,72	0,32	0,01	5,03
Total, \$CAD/kg cendre modifiée	16,00			6,51		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent traité	<b>0,50</b>	0,50	100,0	<b>0,20</b>	0,20	100,0

Dans le cadre de nos simulations, les coûts d'opération de l'usine traitant 100 m<sup>3</sup>/jour sont estimés à 0,53 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour l'effluent contaminé en Ni, et à 0,50 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour l'effluent contaminé en Zn. La capacité de la cendre modifiée à enlever le Zn (294 mg/g) est presque trois fois plus élevée que sa capacité à traiter le Ni (107 mg/g). Cependant, la contamination en Zn dans l'effluent contaminé est environ 2,5 fois plus importante que celle en Ni (il est à noter que les masses molaires du Ni et du Zn sont rapprochées), ce qui explique les faibles différences de coûts d'opération observées.

Le coût de traitement dans l'usine de 1000 m<sup>3</sup>/jour est de 0,22 CAD/m<sup>3</sup> pour l'effluent contaminé en Ni et de 0,20 CAD/m<sup>3</sup> pour l'effluent contaminé en Zn. Cette diminution importante (près de la moitié) du coût de traitement du même effluent, en passant d'une usine de traitement de 100 m<sup>3</sup>/jour à une usine de traitement de 1000 m<sup>3</sup>/jour s'explique par l'importance de coûts d'achat (environ 94% des coûts totaux) et de consommation énergétique (85-86% des coûts totaux) des équipements requis, tout comme dans le cas de l'utilisation de la dolomite mi-calcinée.

Tableau 6.7: Structure du coût de traitement du Ni par la cendre de Wood Ash Industries modifiée

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en Ni, mg/L	3,7			3,7		
Capacité d'enlèvement du Ni par la cendre modifiée, mg/g	123			123		
Quantité de Ni à enlever, g/jour	370			3700		
Quantité cendre modifiée nécessaire pour traiter Ni, kg/jour	3,0			30,1		
Quantité de cendre utilisée pour traiter le Ni, kg/jour	4,72			47,2		
Coût unitaire d'achat de la cendre (transport inclus) <sup>1,2</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,15	0,01	0,74	0,15	0,01	1,69
Coût du four incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	7,32	0,22	35,60	3,09	0,09	34,26
Coût du tamis rotatif incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,03	0,01	0,13	0,04	0,01	0,48
Coût de NaOH <sup>5</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,62	0,02	3,03	0,62	0,02	6,91
Coût de l'étuve incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	7,32	0,22	35,60	3,09	0,09	34,26
Coût du broyeur incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,50	0,05	7,30	0,58	0,02	6,49
Coût de la cuve agitée incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,46	0,04	7,09	0,29	0,01	3,16
Coût de l'eau <sup>6</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,89	0,03	4,33	0,89	0,03	9,88
Coût du séchoir incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,27	0,04	6,18	0,26	0,01	2,86
Total, \$CAD/kg cendre modifiée	20,57			9,01		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent traité	<b>0,62</b>	0,62	100,0	<b>0,27</b>	0,27	100,0



Tableau 6.8: Structure du coût de traitement du Zn par la cendre de Wood Ash Industries modifiée

Paramètre d'exploitation		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)		Coûts d'opération (\$CAD/m <sup>3</sup> )	Proportion des coûts totaux (%)
<b>Capacité de l'usine, m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>			<b>1000</b>		
Période d'opération, jour/an	350			350		
Volume d'effluent traité, m <sup>3</sup> /an	31 500			315 000		
Facteur de sécurité, %	20			20		
Facteur d'efficacité, %	90			90		
Teneur initiale en Zn, mg/L	9,1			9,1		
Capacité d'enlèvement du Zn par la cendre modifiée, mg/g	158			158		
Quantité de Zn à enlever, g/jour	910			9100		
Quantité cendre modifiée nécessaire pour traiter Zn, kg/jour	5,8			57,6		
Quantité de cendre utilisée pour traiter le Zn, kg/jour	9,03			90,3		
Coût unitaire d'achat de la cendre (transport inclus) <sup>1,2</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,15	0,01	1,36	0,15	0,01	2,65
Coût du four incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	3,40	0,20	30,33	1,57	0,09	27,23
Coût du tamis rotatif incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,02	0,01	0,21	0,07	0,01	1,26
Coût de NaOH <sup>5</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,62	0,04	5,56	0,62	0,04	10,80
Coût de l'étuve incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	3,40	0,20	30,33	1,57	0,09	27,23
Coût du broyeur incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	1,02	0,06	9,05	0,54	0,03	9,29
Coût de la cuve agitée incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,91	0,05	8,08	0,19	0,01	3,22
Coût de l'eau <sup>6</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,89	0,05	7,94	0,89	0,05	15,43
Coût du séchoir incluant le coût énergétique <sup>3,4</sup> , \$CAD/kg cendre modifiée	0,80	0,05	7,14	0,17	0,01	2,90
Total, \$CAD/kg cendre modifiée	11,21			5,77		
Total, \$CAD/m <sup>3</sup> effluent traité	<b>0,65</b>	0,65	100,0	<b>0,33</b>	0,33	100,0

La cendre de Boralex provient de la combustion des écorces et d'autres résidus de bois brûlés dans des chaudières afin d'assurer les besoins en chauffage de l'entreprise, ainsi que dans le but d'éviter l'accumulation des résidus de bois sur le site. Elle est offerte gratuitement, le seul élément à considérer dans le coût unitaire d'achat de la cendre est le transport de ce matériau vers le site de prétraitement (calcination) du matériau et de traitement de l'effluent contaminé. Cependant, la quantité de cendre offerte par Boralex peut s'avérer insuffisante pour les besoins d'une usine de traitement de l'eau. En conséquence, une deuxième qualité de cendre a été évaluée pour le traitement du Ni et du Zn après sa modification par fusion alcaline et traitement hydrothermal (la cendre de Wood Ash Industries, Kirkland Lake, Ontario, produite par l'usine de co-génération de Kirkland Lake).

En utilisant la cendre provenant de Wood Ash Industries, les coûts d'opération de l'usine traitant 100 m<sup>3</sup>/jour sont estimés à 0,62 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour l'effluent contaminé en Ni, et à 0,65 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour l'effluent contaminé en Zn. Pour l'usine traitant 1000 m<sup>3</sup>/jour, les coûts d'opération sont estimés à 0,27 \$CAD/m<sup>3</sup> pour l'effluent contaminé en Ni et à 0,33 \$CAD/m<sup>3</sup> pour l'effluent contaminé en Zn. L'augmentation des coûts de traitement des effluents (\$CAD/m<sup>3</sup>) engendrée par l'emploi de la cendre de Kirkland Lake à la place de la cendre de Boralex peut s'expliquer par la perte de masse de la cendre lors des traitements successifs : 17,1% pour la cendre de Boralex et 56,8% pour la cendre de Kirkland Lake, ainsi que par les différences de capacité d'enlèvement du Ni (123 mg/g pour cendre Kirkland Lake versus 107 mg/g pour cendre Boralex) et Zn (158 mg/g pour cendre Kirkland Lake versus 294 mg/g pour cendre Boralex) des matériaux modifiés. Le coût d'achat de la cendre de Kirkland Lake (0,145 \$CAD/kg) ajoute un faible impact dans les coûts totaux d'opération, vu l'importante capacité d'enlèvement des métaux de cette cendre une fois modifiée (données tirées de l'Annexe D).

### 6.3.3 Analyse comparative des coûts de traitement de l'As, du Ni et du Zn des effluents contaminés et paramètres à améliorer pour réduire les coûts

Pour le traitement de l'As par du biochar greffé de Fe, dans l'objectif de diminuer les coûts, le problème à résoudre est le coût de la matière première employée pour la greffe de Fe. En remplaçant le  $\text{FeCl}_3$  par du  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  pour greffer le biochar de Fe, les coûts de fabrication du biochar greffé de Fe ont diminué de 106-108 \$CAD/kg de biochar modifié à 70-72 \$CAD/kg de biochar modifié. Malgré la diminution importante des coûts (environ 30%) observée par le changement de la source de Fe pour le greffage du biochar, les coûts de préparation de ce matériau restent encore très élevés. En tenant compte de la capacité de traitement du biochar greffé de Fe de 7,47 mg As/g biochar modifié, le coût de traitement d'un effluent contaminé en As (1 mg/L) est assez élevé, soit 9,64 - 9,38 \$CAD/m<sup>3</sup>. Dans le calcul des coûts de traitement, il a été considéré que les déchets finaux contaminés en As seront laissés sur place, dans les systèmes de traitement. En effet, selon la littérature, l'As lié au charbon actif greffé de Fe est stable dans l'intervalle de pH 3 à 10 (Payne et Abdel-Fattah, 2005). La capacité de traitement de 7,47 mg As/g biochar modifié a été évaluée en présence de Sb, car l'objectif initial était de traiter l'As et le Sb présents simultanément dans des effluents contaminés. Des essais visant seulement le traitement de l'As pourraient améliorer ce paramètre car la quantité d'As sorbé par gramme de biochar modifié devrait être plus importante (plus de compétition entre l'As et le Sb pour les groupements de Fe), avec pour conséquence une diminution du coût de traitement de l'effluent contaminé.

Afin de réduire les coûts de traitement liés à la modification du biochar, d'autres matériaux tels que la dolomite calcinée pourraient être testés. La dolomite calcinée a déjà été employée pour le traitement de l'As, sa capacité d'enlèvement étant de 1,85 mg/g pour l'As sous la forme d'arsénite et de 2,16 mg/g pour l'As sous la forme d'arséniate (Salameh et al., 2015). Cette capacité de traitement est inférieure à celle du biochar greffé de Fe. Cependant, le coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée est inférieur. Une simulation a été réalisée dans le fichier Excel de modélisation de l'analyse technico-économique, en considérant le coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée et sa capacité d'enlèvement de l'As sous la forme d'arsénite (1,846 mg/g). Le coût de traitement d'un effluent contaminé en As (1 mg/L) est plus faible avec une estimation à 1,16 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour une usine traitant 100 m<sup>3</sup>/jour, et de 0,42 \$CAD/m<sup>3</sup>, pour une usine qui traite 1000 m<sup>3</sup>/jour, dans ces nouvelles conditions (Tableau 6.9). Cependant, selon la littérature,

l'As est enlevé par précipitation en tant qu'oxyde et carbonate (Salameh et al., 2015), ce qui le rend éventuellement plus mobile que l'As complexé au Fe (III) lors de l'entreposage à long-terme des résidus finaux fortement contaminés en As (Payne et Abdel-Fattah, 2005).

Tableau 6.9: Coût de traitement de l'As, du Ni et du Zn par des matériaux modifiés

Contaminant	Matériau modifié	Coût de traitement, CAD/m <sup>3</sup>	
		Usine 100 m <sup>3</sup> /jour	Usine 1000 m <sup>3</sup> /jour
As	Biochar par FeCl <sub>3</sub>	14,49	14,24
	*Biochar par Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9,63	9,38
	*Dolomite	1,16	0,42
Ni	Dolomite	1,41	0,53
	Cendre Boralex	0,53	0,22
	Cendre Wood Ash Industry	0,62	0,27
Zn	Dolomite	0,90	0,40
	Cendre Boralex	0,50	0,20
	Cendre Wood Ash Industry	0,65	0,33

\* Représentent des simulations réalisées dans le fichier Excel de modélisation de l'analyse technico-économique

Pour le traitement du Ni, la cendre modifiée semble être la meilleure option selon les données centralisées dans le Tableau 6.9. En effet, pour une usine traitant 1000 m<sup>3</sup>/jour, le traitement du Ni par la dolomite mi-calcinée (0,53 \$CAD/m<sup>3</sup>) pourrait être envisageable, vu la facilité de modifier la dolomite, comparativement à la cendre. Le coût de traitement ne considère pas la gestion du matériau saturé. Cependant, la teneur en Ni du matériau saturé peut être validée pour une récupération ultérieure du Ni à partir du matériau saturé (CaCO<sub>3</sub> et MgO), ce qui pourrait générer des revenus permettant de réduire les coûts de traitement et/ou de gestion du matériau saturé. Il est à noter que la capacité de la dolomite mi-calcinée à enlever le Ni (4,7 mg Ni/g de dolomite mi-calcinée) a été déterminée en présence de Zn.

Pour le traitement du Zn, tout comme pour le traitement du Ni, la cendre modifiée semble être la meilleure option selon les données du Tableau 6.9. En effet, pour une usine de 1000 m<sup>3</sup>/jour, le traitement du Zn par la dolomite mi-calcinée (0,40 \$CAD/m<sup>3</sup>) peut être envisageable, vu la facilité de modifier la dolomite, comparativement à la cendre. La teneur en Zn du matériau saturé peut être

validée pour une récupération ultérieure de cet élément à partir de la dolomite saturée. Il est à noter que la capacité de la dolomite mi-calcinée à enlever le Zn (12,2 mg Zn/g) a été déterminée en présence de Ni.

Une diminution générale des coûts de fabrication des matériaux modifiés, avec pour conséquence directe la diminution des coûts totaux de traitement des effluents, peut être obtenue par une exploitation des équipements (e.g. four, cuve) au-delà de leur période d'amortissement, et aussi longtemps que leurs coûts de maintenance restent raisonnables, et par l'amélioration de leur efficacité énergétique. Pour le traitement du Ni et du Zn par la cendre modifiée, les coûts liés aux équipements (achat et consommation énergétique) représentent 92-94% et 85-91% dans la structure du coût du traitement, d'une usine de 100 m<sup>3</sup>/jour et de 1 000 m<sup>3</sup>/jour, respectivement. Pour le traitement du Ni et du Zn par la dolomite mi-calcinée, les coûts liés aux équipements (achat et consommation énergétique) représentent 94-96% et 87-89% dans la structure du coût du traitement d'une usine de 100 m<sup>3</sup>/jour et 1000 m<sup>3</sup>/jour, respectivement.

Des essais supplémentaires dans le but de réduire le temps de traitement des matériaux afin d'obtenir le produit intermédiaire ou final, dans certains équipements (e.g. four, étuve) peuvent également être effectués, afin de diminuer les coûts.

## CHAPITRE 7 SOMMAIRE ET DISCUSSION GÉNÉRALE

De nos jours, de nombreuses activités anthropiques (industrie, agriculture, construction, tourisme, etc.) et naturelles (volcans, feux de forêt, érosion, dégradation microbiologique, altération des roches, etc.) sont à l'origine de la libération de contaminants dans l'environnement. Parmi ces contaminants, il y a les métaux et les métalloïdes qui peuvent s'avérer problématiques en raison de leur caractère indestructible ainsi que de leur accumulation dans les organismes vivants (bioaccumulation, bioamplification et bioconcentration). Certains éléments métalliques sont utiles pour les organismes vivants (oligoéléments), à faibles doses (Fe, Cr, Co, Cu, Se, etc.), tandis que d'autres sont toxiques même à des concentrations modérées (As, Hg, Pb, etc.).

Une des sources majeures de contamination de l'environnement par des éléments métalliques est représentée par l'activité minière. Les mines génèrent de grandes quantités de rejets (stériles et résidus), occupant de grandes surfaces, pouvant engendrer et disperser de la contamination pendant des centaines d'années, voire des millénaires, après la fermeture d'une mine, en absence de suivi et de méthodes de restauration appropriées.

La restauration d'un site minier fermé ou abandonné vise le confinement des rejets solides et, si nécessaire, le traitement passif des effluents contaminés. Pour les mines actives, des technologies de traitement actives, semi-passives et passives sont disponibles. Cependant, à ce jour, la plupart des technologies ont été développées pour palier à la problématique du drainage minier acide (DMA), tandis que le nombre de travaux sur le traitement du drainage neutre contaminé (DNC) disponibles est plus limité. De plus, les technologies classiques de traitement des effluents présentent des inconvénients, tels que : i) la génération et la gestion de grands volumes de boues, ii) des coûts d'investissement, d'entretien et d'opération élevés, iii) une consommation importante de produits chimiques, iv) des débits limités et v) l'encrassement des membranes.

Au cours des dernières années, la recherche a été orientée vers des technologies émergentes pour le traitement des effluents miniers contaminés. Parmi ces technologies, nous pouvons citer l'utilisation de matériaux naturels sous-utilisés (dolomite, sable, coquillage), de sous-produits industriels (biochar) et de résidus (cendres, bois, déchets agricoles, alimentaires et de restauration, compost). Ces matériaux permettent de réduire les coûts de traitement en éliminant un coût de production. De plus, l'emploi de matériaux localement disponibles diminue davantage les coûts de transport.

Les matériaux mentionnés précédemment peuvent être modifiés, afin d'augmenter leur stabilité chimique et mécanique ainsi que leur capacité de sorption des contaminants. Cette modification entraîne des coûts additionnels. Cependant, des modifications simples (et par conséquent peu coûteuses) peuvent parfois être réalisées, avec des augmentations considérables de la capacité de traitement des contaminants (comparable et même meilleure par rapport à celle de certains matériaux d'ingénierie). L'impact environnemental lié à la modification et à l'utilisation des matériaux naturels sous-utilisés et des résidus est moindre comparativement aux matériaux d'ingénierie. De plus, l'utilisation des résidus permet de leur donner une nouvelle vie et d'éliminer les problèmes liés à leur stockage. La régénération du matériau sorbant, la possibilité de récupération des métaux retenus et la réutilisation de l'eau, pourraient également contribuer à diminuer le coût de traitement des effluents contaminés, en plus d'assurer une gestion responsable des ressources. La récupération des métaux limite aussi leur risque de lixiviation à long-terme.

Cependant, malgré l'étude intensive des matériaux modifiés dans la littérature, qui semblent une option très prometteuse pour le traitement des eaux contaminées, très peu de travaux présentent une évaluation réelle des coûts de modification et de traitement des effluents miniers par ces matériaux. De plus, la stabilité et le lessivage potentiel des contaminants et, par conséquent, la régénération éventuelle des sorbants et la récupération des métaux, ne sont pas évalués dans la plupart des études disponibles dans la littérature.

Dans ce contexte, l'objectif du présent projet a été d'évaluer l'efficacité et les coûts associés au traitement d'un drainage minier neutre contaminé en Ni et en Zn par la dolomite (matériau naturel sous-utilisé) et la cendre (résidu industriel) et d'un drainage minier neutre contaminé en As et en Sb par le biochar (sous-produit industriel sous-utilisé).

Des essais de traitabilité ont été réalisés en utilisant les matériaux identifiés précédemment avant et après leur modification physico-chimique et minéralogique par des techniques simples. La faisabilité de la récupération du Ni et du Zn ainsi que la régénération de la dolomite mi-calcinée et de la cendre modifiée ont aussi été évaluées.

Les contaminants traités (métalloïdes : As et Sb, et métaux : Ni et Zn) sont parmi les plus problématiques au Québec, tandis que les matériaux choisis pour leur traitement sont largement disponibles dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue.

## 7.1 Traitement de l'As et du Sb

L'As et le Sb sont des métalloïdes, qui en solution aqueuse, sont présents sous forme d'espèces anioniques ou neutres. Le pH et le potentiel d'oxydoréduction (Eh) du milieu aqueux influencent leur spéciation, leur solubilité et par conséquent leur traitement. De plus, les objectifs de récupération de l'As et du Sb et de réutilisation du sorbant et de l'eau, les conditions spécifiques du site minier (bilan hydrique, topographie, etc.), les facteurs économiques, environnementaux et sociaux, ainsi que la réglementation en vigueur, limitent les options de traitement.

Les technologies employées pour le traitement de l'As et du Sb présents dans les effluents contaminés comprennent la précipitation, la coagulation/floculation, l'oxydo-réduction, la filtration membranaire, l'adsorption, l'échange ionique, les méthodes électrochimiques, la phytoremédiation et la bioremédiation. Divers résidus, d'origine ou modifiés, ont aussi été évalués et identifiés comme étant efficaces pour l'enlèvement de l'As et du Sb présents dans les solutions aqueuses.

Parmi les matériaux modifiés, les biochars, matériaux peu dispendieux, semblent prometteurs pour le traitement de l'As et du Sb présents dans les effluents industriels contaminés. Les biochars peuvent être produits par combustion de la biomasse à partir de résidus divers. Les bioraffineries et les usines de cogénération peuvent générer du biochar en tant que sous-produit. Selon plusieurs études, les biochars modifiés ont été trouvés plus performants pour le traitement de l'As, comparativement aux biochars d'origine.

Pour la présente étude, afin d'améliorer le traitement de l'As et du Sb, le biochar a été greffé de Fe. Selon la littérature, le Fe, ses oxy-(hydroxydes), ainsi que les matériaux greffés ou enrobés d'oxy-(hydroxydes) de Fe, ont une forte affinité chimique pour les oxyanions d'As. La formation de liaisons chimiques fortes, des liaisons covalentes de coordination, a été rapportée dans plusieurs études. De nombreux travaux portant sur le greffage de Fe sur du charbon activé et sur la matière organique d'origine végétale sont disponibles dans la littérature. De plus, comme le Sb se trouve dans le même groupe du Tableau périodique des éléments que l'As, ses oxyanions sont chimiquement semblables à ceux de l'As, seulement de taille plus grande (en raison du rayon atomique plus grand du Sb). Par conséquent, les matériaux greffés de Fe efficaces pour l'enlèvement des oxyanions d'As présents dans les solutions aqueuses, pourraient également être envisagés pour enlever les oxyanions de Sb.



Deux méthodes de greffage du Fe ont été choisies parmi les plus simples à appliquer et permettant d'obtenir de bons résultats d'enlèvement de l'As afin d'évaluer leurs efficacités pour le traitement de l'As (V) et du Sb (III). Le biochar utilisé pour l'expérimentation dans le cadre de ce projet provient d'une usine de cogénération et il est obtenu par combustion de résidus de bois. Ce matériau représente un sous-produit industriel sous-utilisé, récupéré et entreposé par la compagnie Wood Ash Industries de Kirkland Lake (Ontario). Son contenu organique est de 29,4%. Son greffage de Fe par évaporation a permis d'obtenir un produit contenant 26,9% de Fe. Le Fe a été greffé en partie à la matière organique (tel que le montrent les résultats de l'analyse FTIR) et a aussi enrobé du contenu minéral. Pour le même biochar, le greffage du Fe par précipitation a généré un produit contenant 12,6% Fe. Selon les analyses FTIR, le Fe précipité a enrobé la matière organique ainsi que le contenu minéral du biochar.

La capacité d'enlèvement de l'As (V) et du Sb (III) a doublé pour le biochar greffé de Fe par précipitation, comparativement au biochar d'origine, soit de 2,5 à 5,8 mg/g pour l'As et de 8 à 21 mg/g pour le Sb. Dans le cas du biochar greffé de Fe par évaporation, la capacité d'enlèvement a triplé pour l'As (V) et a augmenté de 5 fois pour le Sb (III) soit de 2,5 à 7,5 mg/g pour l'As et de 8 à 48,8 mg/g pour le Sb. Les résultats des essais en mode batch (cinétiques, capacités d'enlèvement) ont permis de concevoir le design des essais avec écoulement (en mini colonnes) qui ont ensuite été réalisés, ceux-ci étant plus représentatifs des conditions et objectifs du traitement d'un effluent réel en système passif, comparativement aux essais en batch. Un effluent caractérisé par un pH 6 et contenant 1 mg/L As (V) et 1 mg/L Sb (III) a été utilisé, la concentration résiduelle cible dans l'effluent traité étant de 0,2 mg/L pour chacun des deux contaminants (pour se conformer au critère de qualité exigé par la D019 pour l'As).

La meilleure performance de traitement a été obtenue pour le biochar greffé de Fe par évaporation. Dans la première colonne, l'As a été traité pendant 286 jours, sans que la concentration résiduelle cible de 0,2 mg/L ne soit dépassée dans l'effluent traité. La seconde colonne (duplicata) a permis de traiter efficacement l'As et ce, pendant 180 jours. En effet, la concentration de 0,2 mg/L n'a été excédée qu'une seule fois (2,35 mg/L, jour 122). Les différences de performance de traitement observées entre les deux colonnes montrent l'hétérogénéité du matériau et son impact sur l'enlèvement de l'As. Pour le traitement du Sb (III), en présence d'As (V), la meilleure performance a également été enregistrée pour le biochar greffé de Fe par évaporation et ce, pendant 29 jours de traitement.

En ce qui concerne le traitement de l'As, le contenu en Fe peut expliquer la différence d'efficacité entre le biochar d'origine (3,6% Fe), le biochar greffé de Fe par précipitation (12,6% Fe) et le biochar greffé de Fe par évaporation (26,9% Fe). L'analyse FTIR a révélé peu d'impact de l'utilisation en colonne sur le biochar et sur le biochar greffé de Fe par précipitation. Comme le biochar greffé de Fe par précipitation (12,6% Fe) a été plus efficace que le biochar d'origine (3,6% Fe) dans le traitement de l'As, il est fort probable que cette efficacité soit due au Fe qui a enrobé le contenu minéral du biochar d'origine. Le spectre FTIR du biochar greffé de Fe par évaporation indique l'implication du Fe greffé à la matière organique dans l'enlèvement de l'As, en plus du Fe qui a enrobé le contenu minéral du biochar d'origine (Annexe B).

Cependant, la modélisation des données des isothermes de sorption, selon les modèles employés dans la littérature : Radlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov, Scatchard, aurait permis d'obtenir d'avantage d'informations concernant les mécanismes de traitement de l'As et du Sb. Aussi, l'évaluation de la variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) aurait apporté des précisions quant à la spontanéité du processus.

Malgré le fait que le Sb (III) semble mieux enlevé que l'As (V) par tous les biochars (d'origine et greffés) lors des essais en batch, selon les calculs de capacité d'enlèvement et de pourcentage d'enlèvement, ce résultat n'a pas été confirmé par les essais en colonne. L'effet compétiteur important du Sb (III) envers l'As (V) dans l'enlèvement par la ferryhydrite, en système binaire, dans l'intervalle de pH 4,5 à 8,5 a déjà été reporté, pour des essais en batch. Cet effet compétiteur peut être relié à l'absence d'une charge électrique pour les espèces neutres  $\text{HSbO}_2$  et  $\text{Sb(OH)}_3$  versus la charge négative des anions  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . En absence d'une charge électrique, les répulsions électrostatiques sont moins encombrantes et l'accès du contaminant à la surface de sorption est favorisé.

La présente étude a montré qu'à de faibles concentrations (1 mg/L As et 1 mg/L Sb), et à long terme, l'As (V) a été enlevé par le biochar greffé de Fe, mais pas le Sb (III). Une explication probable est le changement de l'état d'oxydation du Sb (III) à Sb (V). Selon la littérature, l'enlèvement du Sb (V) par la ferryhydrite est moins important que celui de l'As (V) en solution mono- et bicomposante. L'effet compétiteur entre les deux anions  $\text{HAsO}_4^{2-}$  et  $\text{Sb(OH)}_6^-$  peut être relié d'une part à la différence de gabarit, ce qui affecte la mobilité, la vitesse, l'accès à la surface de sorption (limité par l'encombrement stérique) et d'une autre part à la différence entre le type

d'interaction entre la surface du sorbant et le contaminant (covalente de coordination / complexe pour l'As versus électrostatique pour le Sb).

Il est aussi à mentionner que les matériaux greffés de Fe ont augmenté le pH de l'effluent en dehors de la limite supérieure (9,5 – Directive 019) seulement au début du traitement en colonne. Le Fe résiduel a été inférieur à 0,3 mg/L pendant les 286 jours de suivi (la moyenne mensuelle prévue par la D019 est 3 mg/L). Le suivi de la contamination résiduelle potentielle a indiqué un relargage de Ca (< 43 mg/L), de Mg (< 8 mg/L) et de S (< 26 mg/L).

En conclusion, pour la qualité de biochar employée dans la présente étude (29,4% teneur en matière organique), la greffe de Fe par évaporation semble la méthode qui donne le meilleur résultat pour l'enlèvement de l'As (V) à de faibles concentrations (1 mg/L) et à pH neutre (6), pour une concentration résiduelle cible de 0,2 mg/L.

De plus, la matière première (biochar) est un sous-produit pour lequel des applications potentielles sont toujours recherchées, tandis que la production d'énergie par la combustion du bois gagne du terrain dans le contexte de l'épuisement des combustibles fossiles. Le biochar greffé de Fe pourrait être utilisé en traitement passif et pour la restauration de sites miniers (abandonnés ou en fermeture). L'analyse élémentaire quantitative de l'effluent traité ne montre pas de pollution potentielle liée au rejet de l'effluent dans l'environnement.

Cependant, des recherches plus approfondies devraient porter sur le potentiel de réutilisation des sorbants et de stabilisation du sorbant saturé.

## 7.2 Traitement du Ni et du Zn

Des métaux tels que le Ni et le Zn sont fréquemment retrouvés dans le DNC, à des concentrations variables, selon la minéralogie, la géologie, l'hydrologie et les conditions climatiques, ainsi que les événements climatiques spécifiques du site minier (température, précipitations, bilan hydrique). Ainsi, des effluents contenant du Ni et du Zn excédant les normes légales en vigueur doivent être traités avant leur rejet dans l'environnement. Dans le cas des mines abandonnées et fermées, des méthodes peu coûteuses de traitement passif sont préférées.

Afin de répondre à cette problématique, plusieurs essais pilote et essais terrain ont été réalisés en utilisant des matériaux réactifs à faibles coûts tels que les cendres volantes, les coquillages, le calcaire, les scories d'aciérie, l'oxyde ferrique hydraté en boulettes récupéré du traitement de l'eau

des mines de charbon, le compost de fumier de vache, le compost de champignons, la sciure de bois et la paille de riz. Cependant, les concentrations en métaux présents dans les effluents miniers peuvent parfois justifier leur récupération. Dans cette approche, les matériaux épuisés (saturés) lors du traitement, peuvent devenir une ressource exploitable pour la récupération de ces métaux. Ceci réduira les coûts de traitement de l'eau, tout en limitant les problèmes de gestion à long terme des déchets de traitement des effluents miniers.

Cette partie du projet de doctorat représente la continuation des travaux de maîtrise (Calugaru, 2014) ayant comme sujet l'évaluation de l'efficacité de la dolomite et des cendres d'origine et modifiées pour le traitement simultané du Ni et du Zn d'un DNC. Dans le cadre des travaux de cette étude, la dolomite et les cendres ont été caractérisées, modifiées et ensuite les produits de modification ont été caractérisés à nouveau, afin de valider la modification et d'évaluer les propriétés des nouveaux matériaux. Des essais en batch réalisés aussi dans le cadre de la maîtrise ont montré que la dolomite thermiquement activée (1 h à 750°C) était efficace pour le traitement du DNC synthétique (jusqu'à 4,7 mg/g de Ni et 12,2 mg/g de Zn), tandis que les cendres de bois activées par fusion alcaline suivie par un traitement hydrothermal étaient plus efficaces (jusqu'à 123 mg/g de Ni et 294 mg/g de Zn) que la dolomite activée dans le traitement de DNC synthétique et réel. Ces résultats sont issus de la modélisation de données des isothermes de sorption selon le modèle de Langmuir. Cependant, la modélisation des mêmes données, selon d'autres modèles employés dans la littérature (Radlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov, Scatchard) aurait permis d'obtenir davantage d'informations concernant les mécanismes de traitement du Ni et du Zn. L'évaluation de la variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) aurait apporté des précisions quant à la spontanéité du processus d'enlèvement du Ni et du Zn.

Cependant, l'objectif de la poursuite des travaux dans le cadre du doctorat a été de valider les performances de traitement du Ni et du Zn par les matériaux à l'étude, par des essais en colonne (considérés comme étant plus reproductibles des conditions réelles du traitement passif des effluents sur le terrain). Les données de capacité et de cinétique d'enlèvement du Ni et du Zn issues des essais en batch ont été utilisées afin de dimensionner le traitement en colonne. La récupération des métaux et la régénération des matériaux ont été également évaluées.

Afin de réaliser les essais en colonne, un DNC synthétique (pH 6, 51,5 mg/L de Ni et 46,5 mg/L de Zn) a été préparé. Les colonnes, remplies avec de la dolomite d'origine et mi-calcinée, avec de

la cendre de Boralex et de Wood Ash Industries, d'origine et modifiées, ainsi qu'avec une résine échangeuse de cations Dowex C-211 dans sa forme  $H^+$ , ont été alimentées avec le DNC synthétique de manière antigravitationnelle (du bas vers le haut). L'objectif du traitement était de réduire les concentrations en Ni et en Zn présents dans l'effluent final à moins de 0,5 mg/L, à savoir la moyenne mensuelle provinciale et fédérale admissible pour le rejet d'un effluent minier dans l'environnement. Les tests ont été d'une durée de 119 jours.

Pour les essais de récupération des métaux et de régénération des matériaux saturés, la dolomite activée a été initialement rincée avec une solution de HCl à pH 2,9, puis avec une solution de HCl à pH 1,0. Le premier rinçage n'a pas permis la récupération des métaux tandis que le deuxième a entraîné la dissolution de la dolomite. Les cendres modifiées ont été rincées avec une solution de NaCl à 5% massique. De plus, la cendre de Boralex modifiée a été rincée avec une solution de  $NaNO_3$  à 1 M. Cependant, la récupération des métaux (Ni et Zn) à partir des cendres modifiées a été faible.

D'une manière générale, les essais en colonne ont permis de valider les résultats des essais en batch. Les cendres de bois modifiées sont les plus efficaces du point de vue capacité et cinétique d'enlèvement des contaminants. De plus, tous les matériaux augmentent leur capacité de traitement du Ni et du Zn après leur modification.

Dans ce sens, la dolomite activée a traité efficacement le DNC synthétique pendant 84 jours tandis que dans les mêmes conditions, la dolomite d'origine s'est avérée inefficace. La cendre de Wood Ash Industries modifiée a traité efficacement le Ni pendant 88 jours et le Zn pendant 95 jours, permettant de respecter les normes de rejet. Dans les mêmes conditions, la cendre de Boralex modifiée a traité le Ni pendant 105 jours et le Zn pendant 112 jours, tandis que le duplicata a traité le Ni pendant 105 jours et le Zn pendant 119 jours. Les colonnes contenant des cendres d'origine ont été moins efficaces pour l'enlèvement de ces deux contaminants.

La résine Dowex C-211 dans sa forme  $H^+$  employée à des fins de comparaison a libéré des métaux dans la solution (ceci a été observé principalement pour le Zn), diminuant fortement le pH de l'effluent final (le pH final entre 2,3 et 2,6). À l'opposé, les matériaux modifiés ont augmenté le pH de l'effluent traité. Cependant, la conformité réglementaire (pH entre 6,0 et 9,5) a été atteinte à partir du jour 21 pour la dolomite mi-calcinée et à partir du jour 84 pour les cendres modifiées. Par conséquent, l'utilisation de dolomite mi-calcinée et des cendres modifiées peut nécessiter un

ajustement du pH de l'effluent traité, en début de traitement, pour se conformer aux exigences de la législation en vigueur, au niveau fédéral et provincial.

Étant donné que l'objectif du traitement était de réduire les concentrations en Ni et en Zn dans l'effluent final sous la valeur cible de 0,5 mg/L, les capacités d'enlèvement du Ni et du Zn ont été calculées pour chaque matériau, lors des essais en colonne, en tenant compte de cet objectif et non de la saturation des colonnes. La cendre de Boralex modifiée a montré la capacité d'enlèvement du Ni (61,6 à 64,0 mg/g de Ni) et du Zn (59,1 à 61,6 mg/g de Zn) la plus élevée. Cela pourrait être lié à une plus grande surface spécifique de ce produit (22,6 m<sup>2</sup>/g), comparativement à la cendre de Wood Ash Industry modifiée (7,4 m<sup>2</sup>/g). Une légère différence dans la capacité d'enlèvement du Ni et du Zn a été observée pour le même matériau (cendre de Boralex modifiée) disposé dans deux colonnes. Cela pourrait être lié à l'hétérogénéité lors de la fabrication en laboratoire du matériau, à la distribution granulométrique, aux canaux d'écoulement préférentiels et au colmatage éventuel (dû à la précipitation). Pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée, la capacité d'enlèvement était de 46,2 mg/g pour le Ni et de 45,0 mg/g pour le Zn, tandis que pour la dolomite mi-calcinée, la capacité d'enlèvement était de 4,0 mg/g pour le Ni et de 3,6 mg/g pour le Zn, lors des essais en colonne.

Le suivi de concentrations en métaux, en métalloïdes et en soufre pendant le traitement en colonne a montré que les concentrations en Mn et en Pb relâchées par la colonne de dolomite mi-calcinée étaient bien inférieures comparativement à celles de la colonne de dolomite. Les cendres ont également relâché des faibles quantités de Mn et de Pb avant modification (maximum de 0,4 mg/L pour le Mn et maximum de 0,26 mg/L pour le Pb), alors que dans l'effluent traité par les cendres modifiées, les concentrations en Mn et en Pb étaient inférieures à la limite de détection de la méthode analytique employée (0,006 mg/L pour le Mn et 0,03 mg/L pour le Pb).

En bref, la modification a amélioré l'efficacité des matériaux d'origine (dolomite et cendre de bois) pour l'enlèvement du Ni et du Zn présents dans le DNC synthétique et a permis la stabilisation des contaminants potentiels (par exemple, Mn, Pb) dans le même temps. Parmi les matériaux évalués, les cendres de bois modifiées pourraient être considérées comme étant les plus prometteuses pour le traitement du Ni et du Zn présents dans du DNC, même si une correction du pH pourrait être nécessaire pour les effluents traités.

Les matériaux utilisés ne pourraient pas être régénérés pour être réutilisés, mais les métaux pourraient être récupérés après la dissolution de la dolomite mi-calcinée saturée par acide concentré. Les cendres de bois modifiées pourraient également être utilisées pour récupérer le Ni et le Zn, car elles contenaient environ 6,0% de Ni et jusqu'à 5,8% de Zn et ce, bien avant leur saturation. La saturation des colonnes peut également être considérée, en prévoyant une série de colonnes de polissage remplies du même sorbant.

L'étude pourrait continuer, en utilisant du drainage minier neutre réel, à l'échelle laboratoire (colonnes) pilote et terrain, avec des essais de récupération des métaux à partir des matériaux saturés, mais aussi avec des essais de stabilisation des contaminants, afin de pouvoir optimiser l'entreposage des matériaux saturés. À ces fins, la caractérisation minéralogique des matériaux après leur utilisation pour le traitement des effluents sera fortement utile afin de valider les mécanismes d'enlèvement des contaminants et fournir des pistes pour la récupération des métaux ou la stabilisation des matériaux saturés. La caractérisation chimique (ICP) permettra de confirmer la teneur en Ni et Zn présents dans les matériaux saturés.

L'emploi d'un effluent réel pourrait apporter des changements au niveau des mécanismes d'enlèvement. Lors des essais (en batch et en colonne), les concentrations en Ni et en Zn présents dans des effluents synthétiques ont été choisis avec le but de saturer les matériaux modifiés; dans le cas des colonnes, dans un intervalle de temps raisonnable (4 mois). Aussi, le but était de mettre en évidence les performances de traitement des matériaux modifiés comparativement aux matériaux d'origine. Cependant, dans des conditions de pH et de fortes concentrations, la précipitation inévitable du Ni et du Zn a été mise en évidence par la modélisation Vminteq et par les résultats des essais de régénération des colonnes de dolomite mi-calcinée et de cendres modifiées. Les concentrations en Ni et en Zn présents dans des effluents réels de la région de l'Abitibi-Témiscamingue sont cependant plus faibles (Calugaru et al., 2017), ceci pouvant favoriser le traitement par sorption (mécanisme désiré) avec impact sur la régénération des matériaux employés pour le traitement.

### **7.3 Analyse technico-économique**

Dans le cadre du présent projet de doctorat, une étude technico-économique a également été réalisée afin d'évaluer les coûts de fabrication des matériaux modifiés, ainsi que les coûts de

traitement de l'eau dans une usine de traitement passif d'eaux minières contaminées par de l'As, ou du Ni et du Zn. Le modèle économique développé comprend jusqu'à 100 paramètres de base (paramètres d'exploitation de base ainsi que paramètres de production des matériaux modifiés). Ces paramètres peuvent être modifiés, afin d'adapter le modèle technico-économique d'un point de vue technologique et économique. De nouveaux contaminants peuvent également y être intégrés au besoin.

Pour le traitement de l'As, le greffage du biochar en utilisant le  $\text{FeCl}_3$  en tant que source de  $\text{Fe}^{3+}$  représente un coût de 108,24 CAD/kg pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour et 106,36 CAD/kg pour une usine qui traite 1000 m<sup>3</sup>/jour. En se basant sur la capacité de sorption du matériau modifié, le coût de traitement de l'eau est estimé à 14,49 CAD/m<sup>3</sup> et à 14,24 CAD/m<sup>3</sup> pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour et 1000 m<sup>3</sup>/jour, respectivement. Le prix du réactif employé en tant que source de  $\text{Fe}^{3+}$ , soit le  $\text{FeCl}_3$ , représente plus de 92 à 94% du coût total de fabrication du biochar greffé de Fe. En remplaçant ce réactif par du  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , réactif moins dispendieux que  $\text{FeCl}_3$ , les coûts pour la fabrication du biochar greffé de Fe ont diminué à 71,94 et 70,06 CAD/kg pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour et 1000 m<sup>3</sup>/jour, respectivement; tandis que les coûts du traitement de l'eau ont diminué à 9,63 et 9,38 CAD/m<sup>3</sup> pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour et 1000 m<sup>3</sup>/jour, respectivement.

Le facteur limitant pour la diminution du coût de fabrication du biochar greffé de Fe et pour le coût de traitement de l'eau de mine contaminée en As, semble être le prix du réactif employé en tant que source de  $\text{Fe}^{3+}$ . Une simulation a été réalisée en utilisant la dolomite mi-calcinée pour le traitement de l'As, le coût de la dolomite étant déterminé à l'aide du modèle économique, tandis que la capacité d'enlèvement de l'As par la dolomite mi-calcinée a été trouvée dans la littérature. Avec ce nouveau matériau, les coûts de traitement de l'eau pourraient diminuer à 1,16 et 0,42 CAD/m<sup>3</sup> pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour et 1000 m<sup>3</sup>/jour, respectivement. Cependant, le volume de résidus à gérer sur le site augmentera d'un facteur 4, soit de 13,4 à 54,2 kg/jour pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour et de 134 à 542 kg/jour pour une usine qui traite 1000 m<sup>3</sup>/jour. De plus, l'As lié à la dolomite mi-calcinée en tant qu'oxyde et carbonate est moins stable que l'As lié au Fe (stable dans l'intervalle de pH de 3 à 7).

Pour le traitement du Ni et du Zn présent dans des effluents miniers contaminés à pH neutre, deux types de matériaux ont été évalués dans le cadre de l'étude technico-économique, soit la dolomite mi-calcinée et la cendre modifiée. Deux fournisseurs de cendre ont été considérés (Boralex de



Senneterre, Québec, et Wood Ash Industries de KirkLand Lake, Ontario), afin de pallier aux éventuels problèmes d'approvisionnement. Les effluents miniers contaminés considérés pour l'étude technico-économique étaient des effluents réels de la région, contenant 3,7 mg/L de Ni et 9,1 mg/L de Zn.

Pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour, le coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée était beaucoup plus faible que le coût de fabrication de la cendre modifiée, soit de 1,21 et 1,79 CAD/kg versus 15,18 et 16,00 CAD/kg pour la cendre de Boralex modifiée et 11,21 et 20,57 CAD/kg pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée. Pour une usine qui traite 1000 m<sup>3</sup>/jour, le coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée était aussi plus faible que le coût de fabrication de la cendre modifiée, soit de 0,54 et 0,68 CAD/kg versus 6,29 et 6,51 CAD/kg pour la cendre de Boralex modifiée et 5,77 et 9,01 CAD/kg pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée. Cependant, en raison de la capacité d'enlèvement des métaux déterminée pour ces matériaux, le coût de traitement du Ni pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour est estimé à 1,41 CAD/m<sup>3</sup> lors de l'utilisation de la dolomite mi-calcinée et à 0,53 et 0,62 CAD/m<sup>3</sup> lors de l'utilisation de la cendre modifiée. Quant au Zn, le coût de traitement pour une usine qui traite 100 m<sup>3</sup>/jour est estimé à 0,90 CAD/m<sup>3</sup> lors de l'utilisation de la dolomite mi-calcinée et à 0,50 et 0,65 CAD/m<sup>3</sup> lors de l'utilisation de la cendre modifiée. Pour les usines de 1000 m<sup>3</sup>/jour, le coût de traitement du Ni sera de 0,53 CAD/m<sup>3</sup> lors du traitement avec la dolomite mi-calcinée et de 0,22 et 0,27 CAD/m<sup>3</sup> lors du traitement avec la cendre modifiée tandis que le coût de traitement du Zn sera de 0,40 CAD/m<sup>3</sup> pour l'emploi de la dolomite mi-calcinée et de 0,20 et 0,33 CAD/m<sup>3</sup> pour l'emploi de la cendre modifiée, indiquant l'intérêt d'utiliser la cendre modifiée comme sorbant en termes de coûts d'opération. De plus, l'utilisation des cendres modifiées engendre un volume de résidus qui est au moins 13 fois plus faible que lors de l'utilisation de la dolomite mi-calcinée, ce qui joue un rôle très important sur la gestion de ces rejets sur site et sur les coûts de réhabilitation. De plus, si l'on vise la récupération des métaux à partir des résidus de traitement de l'eau, les teneurs en métaux présents dans les cendres modifiées sont d'au moins 13 fois plus élevées, ce qui augmente le potentiel économique de valorisation de ces rejets solides.

Plusieurs voies d'optimisation des coûts de fabrication des matériaux modifiés et ainsi d'optimisation des coûts de traitement des effluents, sont envisageables : employer un DMA fortement chargé en Fe pour la greffe de Fe sur le biochar, augmenter la période d'exploitation des

équipements au-delà de leur période d'amortissement, augmenter l'efficacité énergétique des équipements, réduire le temps de traitement des matériaux dans le processus de fabrication, etc.

Dans le cadre de la présente étude technico-économique, les coûts de gestion des rejets / matériaux saturés issus du traitement n'ont pas été pris en compte. Cependant, la récupération des métaux pourrait apporter une valeur économique au processus, et ainsi diminuer les coûts de traitement des effluents. Le taux d'intérêt sur l'amortissement des équipements n'a pas été pris en compte, ni le coût d'ajustement du pH en début du traitement des effluents par la dolomite mi-calcinée et par les cendres.

## CHAPITRE 8 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

### 8.1 Conclusions

Les travaux de recherche de cette étude visent à évaluer l'efficacité et les coûts associés au traitement du drainage minier neutre contaminé (DNC) par des matériaux naturels et résiduels modifiés, ainsi que la stabilité (potentiel de lixiviation) des contaminants et le potentiel de récupération des métaux. Les principaux résultats et les conclusions issues de l'ensemble du travail sont les suivants:

#### 8.1.1 Efficacité du biochar greffé de Fe pour le traitement de l'As et du Sb

Le biochar utilisé pour les essais expérimentaux est un sous-produit industriel provenant de l'usine de cogénération de Kirkland Lake qui emploie des résidus de bois pour la combustion. Son contenu organique est de 29,4%. Deux méthodes de greffage du Fe ont été choisies et évaluées pour le traitement de l'As (V) et du Sb (III). Le greffage du Fe par évaporation et par précipitation a permis d'obtenir des produits contenant 26,9% Fe et de 12,6% Fe, respectivement. Dans le cas du greffage par évaporation, le Fe a été greffé en partie à la matière organique et a aussi enrobé le contenu minéral tandis que lors du greffage par précipitation, le Fe a enrobé la matière organique et le contenu minéral.

Lors des essais en batch, la capacité d'enlèvement de l'As (V) et du Sb (III) a doublé pour le biochar greffé de Fe par précipitation comparativement au biochar d'origine, tandis que dans le cas du biochar greffé de Fe par évaporation, la capacité d'enlèvement a triplé pour l'As (V) et quintuplé pour le Sb (III), indiquant que le greffage par évaporation semble plus efficace pour améliorer les propriétés de sorption du biochar.

Lors des essais en colonne (considérés comme plus reproductibles des conditions réelles du traitement passif des effluents sur le terrain), qui ont été réalisés en duplicata, la meilleure efficacité de traitement a été obtenue pour le biochar greffé de Fe par évaporation, et ce, seulement pour le traitement de l'As (V). Les essais en colonne ont été réalisés avec un DNC synthétique [pH 6 ; 1 mg/L de As (V) et 1 mg/L de Sb (V)], l'objectif de traitement étant de réduire les concentrations de l'As et du Sb dans l'effluent final à une valeur inférieure à 0,2 mg/L.

Dans une des colonnes, l'As a été traité pendant 286 jours, sans que la concentration résiduelle cible de 0,2 mg/L ne soit excédée dans l'effluent traité.

Similairement aux résultats obtenus pour le traitement de l'As (V), pour le traitement du Sb (III), en présence d'As (V), la meilleure performance a été trouvée pour le biochar greffé de Fe par évaporation, mais seulement pour 29 jours de traitement. Le changement de l'état d'oxydation du Sb (III) à Sb (V) pourrait être responsable, en partie, de la perte d'efficacité observée après 29 jours.

Le Fe résiduel est resté inférieur à 0,3 mg/L pendant les 286 jours de suivi (limite prévue par la D019 est 3 mg/L – moyenne mensuelle). De plus, au début du traitement en colonne, les matériaux greffés de Fe ont engendré une augmentation du pH de l'effluent traité à des valeurs excédant la limite supérieure (9,5) prévue par la D019.

### **8.1.2 Efficacité de la dolomite mi-calcinée et des cendres de bois modifiées par fusion alcaline et traitement hydrothermal dans l'enlèvement du Ni et du Zn**

Afin d'évaluer l'efficacité comparative de la dolomite et des cendres de bois d'origine vs. modifiées pour l'enlèvement du Ni et du Zn présent dans un DNC synthétique, des essais en colonne ont été réalisés. Afin de dimensionner le traitement en colonne, des données de capacité et de cinétique d'enlèvement du Ni et du Zn issues des essais en batch (réalisés lors de travaux précédents durant la maîtrise) ont été utilisées. Les résultats montrent que la dolomite mi-calcinée (1 h à 750°C) a traité, lors des essais en batch, jusqu'à 4,7 mg/g de Ni et 12,2 mg/g de Zn, tandis que les cendres de bois activées par fusion alcaline suivie par un traitement hydrothermal ont traité jusqu'à 123 mg/g de Ni et 294 mg/g de Zn. Un DNC synthétique (pH 6, 51,5 mg/L de Ni et 46,5 mg/L de Zn) a été préparé et utilisé, l'objectif de traitement étant de réduire les concentrations en Ni et en Zn dans l'effluent final à moins de 0,5 mg/L. La durée des tests était de 119 jours.

La dolomite activée a traité le DNC synthétique pendant 84 jours, tandis que, dans les mêmes conditions, la dolomite d'origine s'est avérée inefficace. La cendre de Wood Ash Industries modifiée a traité le Ni pendant 88 jours et le Zn pendant 95 jours, tandis que la cendre de Boralex modifiée a traité le Ni pendant 105 jours et le Zn pendant 112 jours (son duplicata a traité le Ni pendant 105 jours et le Zn pendant 119 jours). Les colonnes contenant des cendres d'origine soumises aux mêmes conditions de traitement ont été moins efficaces. Les capacités d'enlèvement du Ni et du Zn par les matériaux lors des essais en colonne (calculées en tenant compte de l'objectif

de traitement, de réduire les concentrations en Ni et en Zn sous la valeur cible de 0,5 mg/L, sans viser la saturation des matériaux) ont été les suivantes : 61,6 à 64,0 mg/g de Ni et 59,1 à 61,6 mg/g de Zn pour la cendre de Boralex modifiée, 46,2 mg/g de Ni et 45,0 mg/g de Zn pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée, et 4,0 mg/g de Ni et de 3,6 mg/g de Zn pour la dolomite mi-calcinée. D'une manière générale, les cendres de bois modifiées étaient les plus efficaces du point de vue capacité et cinétique d'enlèvement des contaminants. De plus, la capacité de traitement du Ni et du Zn de tous les matériaux a augmenté après leur modification.

Les matériaux modifiés ont augmenté le pH de l'effluent traité, la conformité règlementaire étant atteinte à partir du jour 21, pour la dolomite mi-calcinée, et à partir du jour 84, pour les cendres modifiées. De plus, les matériaux d'origine ont relâché des faibles concentrations en Mn et en Pb avant leur modification, tandis qu'après la modification, les concentrations en Mn et en Pb relâchées par les colonnes avaient baissé sous la limite de détection de la méthode analytique employée (0,006 mg/L pour le Mn et 0,03 mg/L pour le Pb), dans le cas des cendres modifiées.

### **8.1.3 Mécanisme d'enlèvement de l'As et du Sb par le biochar greffé de Fe**

Afin de comprendre le mécanisme d'enlèvement de l'As par le biochar greffé de Fe, l'analyse FTIR s'est avérée très importante. Premièrement, pour la méthode de greffage de Fe par précipitation, le Fe précipité a enrobé la matière organique et le contenu minéral. Par la suite, comme l'analyse FTIR a révélé peu de changement après l'utilisation en colonne du biochar et du biochar greffé de Fe par précipitation, la matière organique contenue par ces deux matériaux ne semblait pas être impliquée dans le traitement de l'As.

En considérant aussi l'inefficacité du biochar d'origine dans le traitement de l'As, il semble que ce soit plutôt le Fe enrobant le contenu minéral qui ait permis le traitement de l'As dans le cas du biochar greffé de Fe par précipitation. Pour ce qui est du biochar greffé de Fe par évaporation, le Fe a été greffé en partie à la matière organique (tel que montré par l'analyse FTIR) et a aussi enrobé le contenu minéral. Par la suite, l'analyse FTIR du biochar greffé de Fe par évaporation, après son utilisation en colonne, a indiqué l'implication du Fe greffé à la matière organique dans l'enlèvement de l'As. Selon la littérature, la liaison complexe entre l'anion arséniate [As (V)] et le Fe (III) sous forme d'oxyde / hydroxyde est très forte, ce qui est en lien aussi avec la stabilité de l'As observée tout au long de la durée du test (286 jours).

Pour le Sb (III), malgré son meilleur enlèvement lors des essais en batch par rapport à celui de l'As (V) et ce, pour tous les biochars (d'origine et greffés), seul le biochar greffé de Fe par évaporation a permis son traitement lors des essais en colonne pour une durée de 29 jours seulement. Le changement d'état d'oxydation du Sb (III) à Sb (V) pourrait être responsable de cette perte d'efficacité dans les colonnes versus les essais en batch (d'une durée de 24 h). Selon la littérature, le Sb (III) est un fort compétiteur pour l'enlèvement de l'As (V), tandis que le Sb (V) est moins bien enlevé que l'As (V) et ce, dans les systèmes mono- et bi-composantes. De plus, dans les colonnes, le milieu est oxydant, ce qui est défavorable à l'enlèvement du Sb, mais favorable pour le maintien du Fe en état d'oxydation (III) et de l'As en état d'oxydation (V). Ces deux derniers permettent de garder l'efficacité de traitement de l'As et le très faible relargage de Fe ( $<0,3$  mg/L pendant les 286 jours de suivi).

#### **8.1.4 Mécanismes d'enlèvement du Ni et du Zn par la dolomite mi-calcinée et la cendre de bois modifiée par fusion alcaline et traitement hydrothermale, et faisabilité de la récupération des métaux traités**

Selon la modélisation géochimique, la sursaturation et, par conséquent, la précipitation possible du  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a été trouvée dans le cas de l'effluent traité par la colonne de dolomite mi-calcinée, ce qui est consistant avec les résultats des tests en batch. Pour les colonnes remplies avec des cendres modifiées, les espèces sursaturées étaient la zincite et le  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . De plus, étant donné que l'Eh de l'effluent traité était toujours positif, le pH et les concentrations en métaux étaient favorables pour la précipitation des hydroxydes:  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (pH  $> 9,5$ ) et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (pH  $> 8,5$ ).

À la fin des essais en colonne, la dolomite mi-calcinée a été rincée avec une solution de HCl à pH 2,9. Le lixiviat a atteint un pH de 6, après 30 minutes, qui est resté autour de cette valeur. La récupération du métal a été trouvée très faible. Par conséquent, une deuxième tentative a été effectuée avec une solution de HCl à pH 1. Le lixiviat a atteint un pH de 6,1 au bout de 30 minutes, puis a ensuite diminué pour se stabiliser autour de 1,6. Dans ces conditions, la dolomie activée a été dissoute. Par conséquent, la régénération et la réutilisation de la colonne n'étaient plus possible.

En conclusion, le mécanisme de traitement du Ni et du Zn par la dolomite mi-calcinée semble impliquer principalement une précipitation. À noter que dans la colonne, le pH de l'effluent était maintenu au-dessus de 8 par la dissolution du MgO. La colonne de dolomite activée ne peut pas

être réutilisée, mais les métaux peuvent être récupérés par la dissolution du matériau saturé par acide concentré. À titre d'exemple, l'évaporation en phase liquide permet de récupérer les métaux dans un solide à faible volume, qui pourrait être utilisé comme source de métaux dans d'autres procédés métallurgiques.

Les cendres modifiées ont été rincées avec une solution de NaCl à 5%. De plus, la cendre de Boralex modifiée a été rincée avec une solution de  $\text{NaNO}_3$  à 1 M. La récupération des métaux (Ni et Zn) à partir des cendres modifiées a toutefois été faible. Les cendres modifiées saturées ne pourraient pas être régénérées et réutilisées. Cependant, les métaux pourraient être récupérés, car les cendres contenaient environ 6,0% de Ni et jusqu'à 5,8% de Zn bien avant leur saturation. La saturation des colonnes peut également être considérée, en prévoyant une série des colonnes de polissage remplies du même sorbant, afin d'optimiser l'utilisation du sorbant et maximiser la concentration des métaux sur ces matériaux.

### **8.1.5 Coûts de fabrication des matériaux modifiés et de traitement des effluents contaminés par les matériaux modifiés (analyse technico-économique)**

Selon les résultats de l'étude technico-économique, le biochar greffé de Fe a un coût de production élevé (soit 71,94 CAD/kg pour une usine de 100 m<sup>3</sup>/jour et 70,06 CAD/kg pour une usine de 1000 m<sup>3</sup>/jour), notamment en raison du coût du réactif employé comme source de  $\text{Fe}^{3+}$  [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ]. La capacité d'enlèvement pour l'As (7,47 mg/L) entraîne des coûts de traitement élevés pour un effluent contaminé à 1 mg/L d'As (9,38 CAD/m<sup>3</sup> pour une usine de 1000 m<sup>3</sup>/jour à 9,63 CAD/m<sup>3</sup> pour une usine de 100 m<sup>3</sup>/jour). Cependant, au cours du traitement, il n'y a pas de relargage de Fe (normé au Québec par la D019) et le traitement ne génère pas de grandes quantités de boues (13,4 kg/jour pour l'usine de 100 m<sup>3</sup>/jour et 134 kg/jour pour l'usine de 1000 m<sup>3</sup>/jour), ces boues étant stables en milieu oxydant et dans l'intervalle de pH 3 à 10 (Tableau 8.1).

Pour le traitement du Ni et du Zn présents dans des effluents miniers contaminés à pH neutre, les cendres modifiées semblent plus intéressantes que la dolomite mi-calcinée et ce, en raison de plusieurs avantages, à savoir : 1) leur capacité élevée d'enlèvement des métaux : 107 et 123 mg/g pour le Ni et 158 et 294 mg/g pour le Zn; 2) la faible quantité de résidus générés par le traitement: soit 5,8 kg/jour pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée pour traiter le Zn d'un effluent contaminé à 9,1 mg/L dans l'usine de 100 m<sup>3</sup>/jour et 57,6 kg/jour pour le même produit pour traiter

le même effluent, cette fois-ci dans une usine ayant une capacité de 1000 m<sup>3</sup>/jour. De plus, 3) la teneur en Ni ou en Zn dans le matériau saturé est suffisamment intéressante pour la récupération des métaux (Tableau 8.1), ce qui éliminera les coûts de gestion des résidus et diminuera le coût de traitement de l'eau. Cependant, l'activation de la dolomite est plus facile et rapide à réaliser (calcination 1 h à 750°C) que la modification de la cendre (4 étapes majeures pour une durée totale de 30 h).



Tableau 8.1: Données centralisées des coûts de fabrication des matériaux et de traitement des eaux contaminées ainsi que de la quantité et la stabilité / charge des résidus

Contaminant	Matériau modifié	Coût du matériau, CAD/kg		Coût de traitement, CAD/m <sup>3</sup>		Quantité des résidus (kg/jour) et stabilité / charge		
		Usine de 100 m <sup>3</sup> /jr	Usine de 1000 m <sup>3</sup> /jr	Usine de 100 m <sup>3</sup> /jr	Usine de 1000 m <sup>3</sup> /jr	Usine de 100 m <sup>3</sup> /jr	Usine de 1000 m <sup>3</sup> /jr	Stabilité/Charge des résidus
As 1 mg/L	Biochar par FeCl <sub>3</sub>	108,24	106,36	14,49	14,24	13,4	134	Stable pH 3 à 10
	*Biochar par Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	71,94	70,06	9,63	9,38	13,4	134	Stable pH 3 à 10
	*Dolomite	2,13	0,78	1,16	0,42	54,2	542	As - oxyde et carbonate
Ni 3,7 mg/L	Dolomite	1,79	0,68	1,41	0,53	78,7	787	Ni 0,47% oxyde et carbonate
	Cendre Boralex	15,18	6,29	0,53	0,22	3,5	34,6	10% Ni
	Cendre Wood Ash Industry	20,57	9,01	0,62	0,27	3,0	30,1	12,3% Ni
Zn 9,1 mg/L	Dolomite	1,21	0,54	0,90	0,40	74,6	746	Zn 1,22% oxyde et carbonate
	Cendre Boralex	16,00	6,51	0,50	0,20	3,1	31	29% Zn
	Cendre Wood Ash Industry	11,21	5,77	0,65	0,33	5,8	57,6	15,8% Zn

## 8.2 Recommandations

Pour la suite des travaux réalisés dans la présente étude, les recommandations suivantes peuvent être formulées :

Essais en laboratoire :

- 1) Saturer les matériaux, avec DNC réel, en colonne.

Les essais ont été réalisés sur des effluents synthétiques. Cependant, le but de la recherche appliquée est d'apporter des solutions pour des problématiques existantes. À ces fins, employer des effluents réels permettra de prouver l'efficacité de traitement des matériaux modifiés dans le cadre de la présente étude.

- 2) Optimiser le temp de résidence hydraulique (TRH) de l'effluent.

Le TRH sera variable, selon l'effluent réel à traiter. Un TRH plus court permettra de réduire le volume du réacteur de traitement de l'effluent contaminé.

- 3) Suivi des paramètres hydrauliques.

La conductivité hydraulique, la porosité, la granulométrie affectent l'efficacité à long terme d'un système de traitement avec l'écoulement.

- 4) Évaluer l'effet de la température.

Les travaux présentés dans la thèse ont été réalisés à la température du laboratoire (20°C). Ceci n'est pas représentatif pour le terrain, à longueur de l'année. La température affecte les cinétiques des réactions ainsi que la dissolution des carbonates.

- 5) Mécanismes de traitement des contaminants.

Avancer dans la modélisation des données des essais en batch, la caractérisation minéralogique et les essais basés sur la chimie afin de déterminer le mécanisme d'enlèvement des contaminants (état d'oxydation, espèces chimiques, liaison chimique, etc). Ces informations seront fortement utiles afin d'orienter la récupération des métaux et complémentaires pour l'interprétation des essais de stabilité des contaminants liés aux matériaux saturés.

- 6) Récupération des métaux.

Poursuivre les essais sur la récupération des métaux, par l'évaluation des processus disponibles et des coûts engendrés.

7) Évaluer l'efficacité de la dolomite mi-calcinée pour le traitement de l'As.

Réaliser des essais de traitement des effluents réels contaminés en As, par la dolomite mi-calcinée. Selon la littérature, la dolomite mi-calcinée s'est avérée efficace pour le traitement de l'As des effluents synthétiques, en essais de type batch.

8) Essais de greffe de  $\text{Fe}^{3+}$  du DMA sur du biochar.

Explorer la possibilité d'employer comme source de  $\text{Fe}^{3+}$ , pour la greffe sur du biochar, un effluent minier contaminé en  $\text{Fe}^{3+}$  afin d'identifier s'il est possible de réduire les coûts de fabrication du biochar greffé de Fe.

9) Reévaluer l'efficacité du biochar greffé de Fe par évaporation pour le traitement du Sb (III).

Réaliser d'autres essais à l'aide d'un système plus adéquat, exemple réacteur agité, avec un temps de contact court entre le biochar greffé de Fe et le Sb et un faible ratio solide : liquide, pour évaluer/améliorer l'efficacité du biochar greffé de Fe par évaporation pour le traitement du Sb (III).

10) Essais de stabilité des contaminants liés aux matériaux saturés

Poursuivre des essais de stabilité de l'As lié au biochar greffé de Fe, ainsi que les essais de stabilité du Ni et Zn traités par la dolomite mi-calcinée et les cendres modifiées, afin de déterminer les conditions optimales d'entreposage. Exemple d'essais : TCLP, SPLP, CTEU-9 et CTEU-10 (Centre d'expertise en analyses environnementales du Québec), essais d'extraction séquentielle.

Essais sur le terrain :

Les essais ont été réalisés à l'échelle laboratoire. Réaliser des essais à l'échelle pilote, sur des effluents réels, permettrait de valider l'application à l'échelle terrain.

## BIBLIOGRAPHIE

- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and Kinetics. *J. Hazard. Mater.* 141, 77-85.
- Bright, D.A., Sandys, N., 2015. Beyond ML/ARD: the many faces of neutral mine drainage in the context of mine closure, *Mine Closure*, Vancouver, Canada, 1-3 June 2015.
- Calugaru, I.L., 2014. Modification des matériaux naturels et des résidus industriels et application à la rétention des métaux du drainage minier. Mémoire de maîtrise. Rouyn-Noranda, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Sciences appliquées, 135 p.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2016. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral mine drainage. *Journal of Hazardous Materials* 310, 48-55.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2017. Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 52, 117–126.
- Castro, G.R., Alcântara, I.L., Roldan, P.S, Bozano, D.F., Padilha, P.M., Florentino, A.O., Rocha, J.C., 2004. Synthesis, characterization and determination of the metal ions adsorption capacity of cellulose modified with P-aminobenzoic groups. *Materials Research* 7, 329-334.
- Coudert, L., Blais, J.-F., Mercier, G., Cooper, P., Gastonguay, L., Morris, P., Janin, A., Reynier, N., 2013. Pilot-scale investigation of the robustness and efficiency of a copper-based treated wood wastes recycling process. *Journal of Hazardous Materials* 261, 277-285.
- Czurda, K.A., Haus, R., 2002. Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation. *Applied Clay Science* 21, 13-20.
- Frau, F., Medas, D., Da Pelo, S., Wanty, R.B., Cidu, R., 2015. Environmental effects on the aquatic system and metal discharge to the Mediterranean Sea from a near-neutral zinc-ferrous sulfate mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 226:55.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Biogeochemistry of the compost bioreactor of a composite acid mine drainage passive remediation system. *The Science of the Total Environment* 338, 81-93.

- Kučerová, G., Majzlan, J., Lalinská-Voleková, B., Radková, A., Bačík, P., Michňová, J., Šottník, P., Jurkovič, L., Klimko, T., Steininger, R., Göttlicher, J., 2014. Mineralogy of neutral mine drainage in the tailings of siderite-Cu ores in Eastern Slovakia. *Can. Mineral.* 52, 779-798.
- Kumar, A., Bucciarelli-Tieger, R.H., Gurian, P.L., 2008. Cost-effectiveness of arsenic adsorbents, in: American Water Works Association Annual Conference and Exposition, ACE 2008, p. 1489-1498.
- Lata, S., Singh, P.K., Samadder, S.R., 2015. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 1461-1478.
- Liu, Y., Sun, C., Xu, J., Li, Y., 2009. The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 168, 156-162.
- Malkoc, E., Nugohlu, Y., 2006. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 135, 328-336.
- Miyake, M., Tamura, C., Matsuda, M., 2002. Resource recovery of waste incineration fly ash: synthesis of zeolites A and P. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 1873-75.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Colloid Interface Sci.* 310, 57-73.
- Mouzourakis, E., Georgiou, Y., Louloudi, M., Konstantinou, I., Deligiannakis, Y., 2017. Recycled-tire pyrolytic carbon made functional: A high-arsenite [As(III)] uptake material PyrC<sub>350</sub><sup>®</sup>. *Journal of Hazardous Materials* 326, 177-186.
- Nordstrom, K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 6709-6724.
- Orlando, U.S., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M., 2002. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chem.* 4, 555-557.

- Pasquier, L.-C., Mercier, G., Blais, J.-F., Cecchi, E., Kentish, S., 2016. Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO<sub>2</sub> sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50, 147-157.
- Payne, K.B, Abdel-Fattah, T.M., 2005. Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health* 40, 723-749.
- Qiu, W., Zheng, Y., 2009. Removal of lead, copper, nickel, cobalt and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chem. Eng. J.* 145, 483-488.
- Querol, X., Moreno, N., Umaña, J.C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., Plana, F., 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal. Geol.* 50, 413-423.
- Rakotonimaro, T., Neculita, C.M., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2017. Recovery and reuse of sludge from active and passive treatment of mine drainage-impacted waters: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 73-91.
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J.L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.* 109, 61-69.
- Salameh, Y., Albadarin, A.B., Allen, S.J., Walker, G., Ahmad, M.N.M., 2015. Arsenic (III, V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimisation and batch studies. *Chemical Engineering Journal* 259, 663-671.
- Sapsford, D.J., 2013. New perspectives on the passive treatment of ferruginous circumneutral mine waters in the UK. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7827-7836.
- Shah, B.A., Mistry, C.B., Shah, A.V., 2013. Sequestration of Cu (II) and Ni (II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetic and column dynamics. *Chem. Eng. J.* 220, 172-184.
- Stantec Consulting Ltd., 2004. Review of water quality issues in neutral pH drainage: examples and emerging priorities for the mining industry in Canada, Report prepared for the MEND initiative.

- UNEP, 1996. A guide to tailings dams and impoundments: design, construction, use and rehabilitation. International Commission on Large Dams, Paris.
- Vadapalli, V.R.K., Gitari, W.M., Ellendt, A., Petrik, L.F., Balfour, G., 2010. Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilization in mine-water remediation. *S. Afr. J. Sci.* 106, 7p.
- Walker, G.M., Hanna, J-A., Allen, S.J., 2005. Treatment of hazardous shipyard wastewater using dolomitic sorbents. *Water Research* 39, 2422-2428.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A.R., 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column test. *Chem. Eng. J.* 200-202, 673-680.
- Zhang, Q.L., Lin, Y.C., Chen, X., Gao, N.Y., 2007. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *J. Hazard. Mater.* 148, 671-678.

## ANNEXE A – MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #1

Tableau A.1 : Physicochemical parameters of various circumneutral metal contaminated mine drainage compared to average natural river water.

	Delnite mine ON, Canada <sup>a</sup>	Greens Creek, AK, USA <sup>b</sup>	Silver Ledge Mine, San Juan Mountains, CO, USA <sup>a</sup>	Coal mine, Mpumalanga, South Africa <sup>c</sup>	Hitura Ni mine, Finland <sup>d</sup> (tailings impoundment)		Montevecchio Mine SW Sardinia, Italy Casargiu Gallery + 6km of Rio Irvi downstream <sup>e</sup>	Average River Water <sup>f</sup>
	(tailings impoundment)				Seepage waters	Drainage waters		
pH	7.42	6.6-8.8	5.70	6.2	5.6 – 6.8	6.1 – 7.0	5.8 – 6.4	n.d.
Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1020	n.d.	1090	3800	2030 - 8390	4190 - 8540	3960 - 4120	n.d.
Na, mg/L	7.02	n.d.	3.93	95 $\pm$ 4.9	85.6 - 134	49.7 - 119	75 - 77	5.52
K, mg/L	5.81	n.d.	n.d.	9 $\pm$ 0.6	24.6 - 132	24 - 95	13 – 16	1.72
Ca, mg/L	199	230-1500	211	295 $\pm$ 6	355 - 431	203 - 445	372 - 390	13.4-23.8
Mg, mg/L	366	<1-4700	8.99	254 $\pm$ 2.5	778 - 1582	524 - 1240	242 - 254	3.4-5.95
Fe, mg/L	1.04	<0.5-27	12.3	104 $\pm$ 3.5	2.25 - 163	16.7 - 42	133 - 183	0.0066
Al, mg/L	<1	<0.05-0.74	0.879	0.181 $\pm$ 0.0012	0.02 – 2.71	0.04 – 0.34	0.019 – 0.140	0.032
Mn, mg/L	0.22	<0.05-58	2.43	20.5 $\pm$ 2	2.54 – 11.1	4.67 – 8.91	65 - 68	0.034
As, mg/L	45	<0.01-0.08	n.d.	0.0007 $\pm$ 0.00002	n.d.	n.d.	0.017 – 0.116	n.d.
Cd, mg/L	<0.001	<0.005-0.32	0.0063	0.00002 $\pm$ 0.000001	<0.00131	<0.042	2.06 – 2.20	0.00008
Co, mg/L	<0.05	n.d.	n.d.	0.571 $\pm$ 0.014	<0.070	0.0447 – 7.2	1.45 – 1.54	0.000148
Cr, mg/L	<0.05	n.d.	<0.015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.7
Cu, mg/L	<0.01	<0.005-0.63	0.011	0.018 $\pm$ 0.003	<0.0539	<0.021	n.d.	0.00148
Mo, mg/L	n.d.	<0.005-1.9	n.d.	0.0003 $\pm$ 0.00003	n.d.	n.d.	0.0003 – 0.00066	n.d.
Ni, mg/L	<0.04	<0.005-2.4	<0.020	0.701 $\pm$ 0.025	0.010 – 2.09	0.211 – 14.3	2.43 – 2.54	0.000152
Pb, mg/L	0.12	<0.01-0.99	<0.001	0.001 $\pm$ 0.00002	n.d.	n.d.	0.135 – 0.416	0.000079
Sb, mg/L	n.d.	<0.001-0.36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.00015 – 0.00068	n.d.
Se, mg/L	n.d.	<0.005-0.51	n.d.	0.006 $\pm$ 0.0009	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn, mg/L	0.07	<0.005-231	0.701	0.284 $\pm$ 0.0026	0.01 – 0.343	0.25 – 0.656	732 - 788	0.0006
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/L	1910	200-18000	518	n.d.	2800 - 6900	2080 - 5190	3380 - 3540	5.3-16.8

Sources of data – a: Nordstrom et al. (2015); b: Lindsay et al. (2015); c: Vadapalli et al. (2010); d: Heikkinen et al. (2009); e: Frau et al. (2015); f: Nordstrom (2011). n.d. = not determined



Tableau A.2 : Anthropogenic sources of metal polluted circumneutral waters.

Activity	Metals	Pollution arising	Reference
Agriculture (fertilizers, insecticides, herbicides, sewage sludge)	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn	Irrigation drainage, leaching and run-off, plant bioaccumulation	Bengtsson et al., 2006; García-Mendieta et al., 2009; Stillings and Anacher, 2010; Rahman et al., 2012; Ansone et al., 2013
Construction materials industry	Cr	Effluents discharge	Dima et al., 2015
Wood processing industry	As	Effluents discharge	Barakat, 2011
Corrosion of pipes	Cd, Fe	Drinking water contamination	García-Mendieta et al., 2009; Alidoust et al., 2014
Oil industry and combustion	As, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn	Effluents discharge, marine environment contamination, motor vehicle exhaust	Kocaoba, 2007; García-Mendieta et al., 2009; Stillings and Anacher, 2010; Ansone et al., 2013; Naser, 2013; Cheng et al., 2014
Metallurgy	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Se, Zn	Effluents discharge, drinking water contamination, diffuse pollution in top soils	Hui et al., 2005; Kocaoba, 2007; Mohan et al., 2007; García-Mendieta et al., 2009; Stillings and Anacher, 2010; Ansone et al., 2013; Alidoust et al., 2014
Electroplating	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	Effluents discharge, natural water contamination	Álvarez-Ayuso et al., 2003; Kocaoba, 2007; Mazumder et al., 2011
Electronics	Ni, Pb, Sn	Effluents discharge	Barakat, 2011
Battery manufacturing	Cd	Effluents discharge	Mohan et al., 2007
Photographic operations	Ag, Fe	Leaching	Barakat, 2011
Chemical industry	As, Cr	Effluents discharge	Ansone et al., 2013; Cheng et al., 2014
Glass and ceramics	As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Industrial effluent released into drainage system and wastelands	Argun et al., 2007; García-Mendieta et al., 2009; Varun et al., 2012
Paints and pigments production and use	Cd, Cr, Fe, Hg, Pb, Sr, Ti, Zn	Effluents discharge, paints runoff, drinking and natural water contamination	Walker et al., 2005; Argun et al., 2007; García- Mendieta et al., 2009; Alidoust et al., 2014
Textile industry	Cr	Effluents discharge	Dima et al., 2015
Tannery	B, Cr, Fe	Tannery effluent, thermal spring (36°C) contamination; threat for surface water, groundwater and soil	Tarcan et al., 2010
Coal combustion	As, B, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn	Leaching waste	Choi et al., 2002; Mohan et al., 2007; Bhattacharyya et al., 2009; Stillings and Anacher, 2010; Ansone et al., 2013
Waste disposal	Ag, Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Zn	Leaching waste, battery runoff, drinking and groundwater contamination, soil contamination	Ahlberg et al., 2006; Kocaoba, 2007; García- Mendieta et al., 2009; Stillings and Anacher, 2010; Zheng et al., 2013; Alidoust et al., 2014

## References

- Ahlberg, G., Gustafsson, O., Wedel, P., 2006. Leaching of metals from sewage sludge during one year and their relationship to particle size. *Environ. Pollut.* 144, 545-553.
- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Yoshizawa, S., Sumida, H., Watanabe, M., 2015. Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells. *J. Environ. Manage.* 150, 103-110.
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Res.* 37, 4855-4862.
- Ansone, L., Klavins, M., Viksna, A., 2013. Arsenic removal using natural biomaterial-based sorbents. *Environ. Geochem. Health* 35, 633-642.
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and Kinetics. *J. Hazard. Mater.* 141, 77-85.
- Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewaters. *Arabian J. Chem.* 4, 361-377.
- Bengtsson, H., Alvenäs, G., Nilson, S.I., Hultman, B., Öborn, I., 2006. Cadmium, copper and zinc leaching and surface run-off losses at the Öjebyn farm in Northern Sweden – temporal and spatial variation. *Agric. Ecosyst. Environ.* 113, 120-138.
- Bhattacharyya, S., Donahoe, R.J., Patel, D., 2009. Experimental study of chemical treatment of coal fly ash to reduce the mobility of priority trace elements. *Fuel* 88, 1173-1184.
- Cheng, H., Zhou, T., Li, Q., Lu, L., Lin, C., 2014. Anthropogenic chromium emissions in China from 1990 to 2009. *PLOS ONE* 9(2):e87753.
- Choi, S.-K., Lee, S., Song, Y.-K., Moon, H.-S., 2002. Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound. *Fuel* 81, 1083-1090.
- Dima, J.B., Sequeiros, C., Zaritzky, N.E., 2015. Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes. *Chemosphere* 141, 100-111.

- Frau, F., Medas, D., Da Pelo, S., Wanty, R.B., Cidu, R., 2015. Environmental effects on the aquatic system and metal discharge to the Mediterranean Sea from a near-neutral zinc-ferrous sulfate mine drainage. *Water Air Soil Pollut.* 226:55.
- García-Mendieta, A., Solache-Ríos, M., Olguín, M.T., 2009. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Microporous Mesoporous Mater.* 118, 489-495.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., 2008. Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *J. Geochem. Explor.* 97, 1-20.
- Hui, K.S., Chao, C.Y.H., Kot, S.C., 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *J. Hazard. Mater.* 127, 89-101.
- Kokaoba, S., 2007. Comparaison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 147, 488-496.
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochem.* 57, 157-177.
- Mazumder, D., Ghosh, D., Bandyopadhyay, P., 2011. Treatment of electroplating wastewaters by adsorption technique. *Int. J. Civ. Environ. Eng.* 32, 101-110.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Colloid Interface Sci.* 310, 57-73.
- Naser, H.A., 2013. Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review. *Marine Poll. Bull.* 72, 6-13.
- Nordstrom, D.K., 2011. Mine Waters: Acidic to Circumneutral. *Elements.* 7, 393-398.
- Nordstrom, K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16.

- Rahman, M.M., Dong, Z., Naidu, R., 2015. Concentration of arsenic and other elements in groundwater of Bangladesh and West Bengal, India: Potential cancer risk. *Chemosphere* 139, 54-64.
- Stillings, L.L., Amacher, M.C., 2010. Kinetics of selenium release in mine waste from the Meade Peak Phosphatic Shale, Phosphoria Formation, Wooley Valley, Idaho, USA. *Chem. Geol.* 269, 113-123.
- Tarcan, G., Akinci, G., Danişman, M.A., 2010. Assessment of pollution from tannery effluents upon waters and soils in and around Kula vicinity, Turkey. *Water Air Soil Pollut.* 213, 199-210.
- Vadapalli, V.R.K., Gitari, W.M., Ellendt, A., Petrik, L.F., Balfour, G., 2010. Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilization in mine-water remediation. *S. Afr. J. Sci.* 106, 7p.
- Varun, M., D'Souza, R., Pratas, J., Paul, M.S., 2012. Metal contamination of soils and plants associated with the glass industry in North Central India: prospects of phytoremediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 269-281.
- Walker, G.M., Hanna, J.-A., Allen, S.J., 2005. Treatment of hazardous shipyard wastewater using dolomitic sorbents. *Water Res.* 39, 2422-2428.
- Zheng, J., Chen, K.-h., Yan, X., Chen, S.-J., Hu, G.-C., Peng, X.-W., Yuan, J.-g., Mai, B.-X., Yang, Z.-Y., 2013. Heavy metals in food, house dust, and water from an e-waste recycling area in South China and potential risk to human health. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 96, 205-212.

## ANNEXE B - MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #2

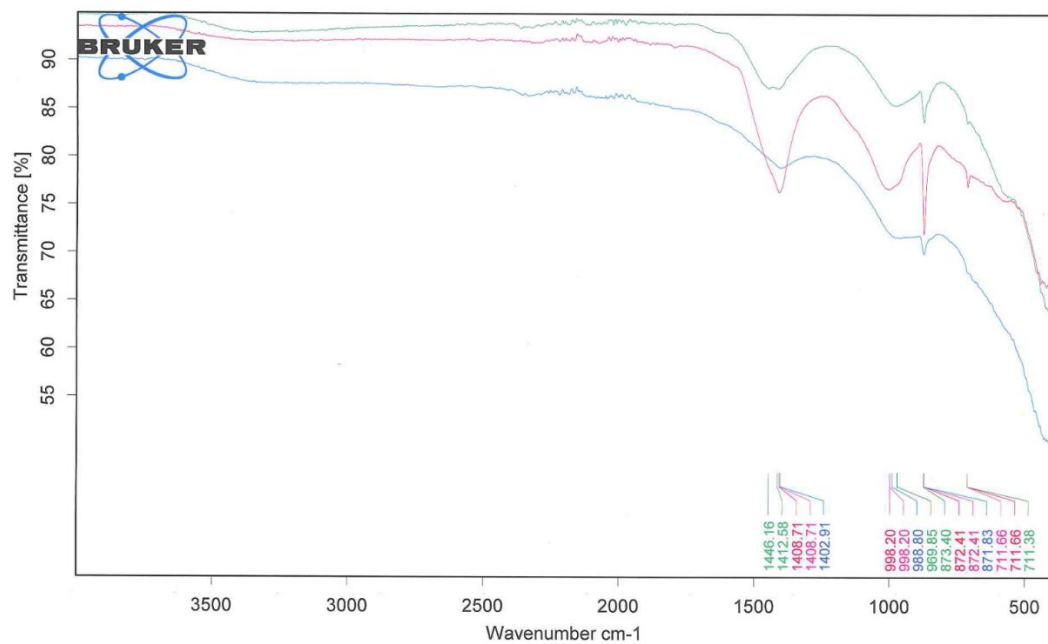
Tableau B.1 : The  $R^2$  coefficients of experimental data fitted to the equations of kinetic models

Metal	Sample	Pseudo-first order Eq. (3.5)	Pseudo-second order Eq. (3.6)	Pseudo-second order Eq. (3.7)
As	Raw biochar	0.83	0.84	0.80
	E-product	0.26	0.31	0.99
	P-product	0.41	0.52	0.99
Sb	Raw biochar	0.51	0.53	0.99
	E-product	0.13	0.13	0.99
	P-product	0.12	0.11	0.99

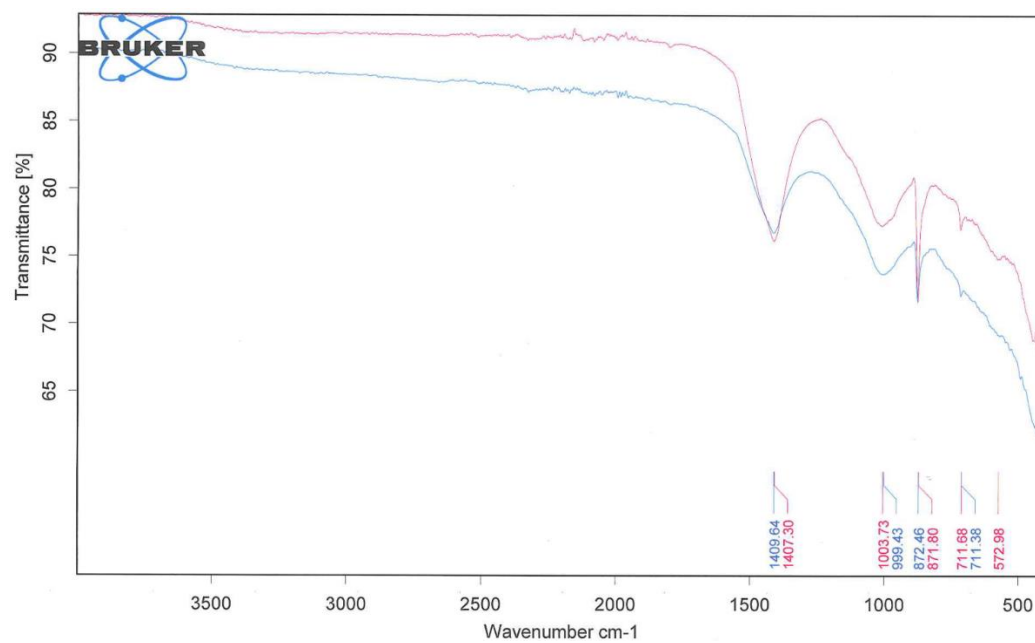
Tableau B.2 : Residual contamination summary, highest concentrations per biochar type

Sample Labels	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	S	Se	Zn
Biochar	< 0.013	35.5	< 0.019	< 0.97	5.5	0.167	0.054	< 0.006	< 0.04	24.6	< 0.045	1.489
E-product	0.73	40.3	0.019	< 0.29	7.1	0.090	0.028	0.022	< 0.12	25.6	< 0.045	0.014
E-product 1D	0.74	42.4	0.023	< 0.29	6.8	0.049	0.051	0.029	< 0.12	24.7	0.135	0.013
P-product	< 0.013	39.7	< 0.019	< 0.29	6.6	0.055	0.039	< 0.006	< 0.12	18.6	< 0.013	< 0.013

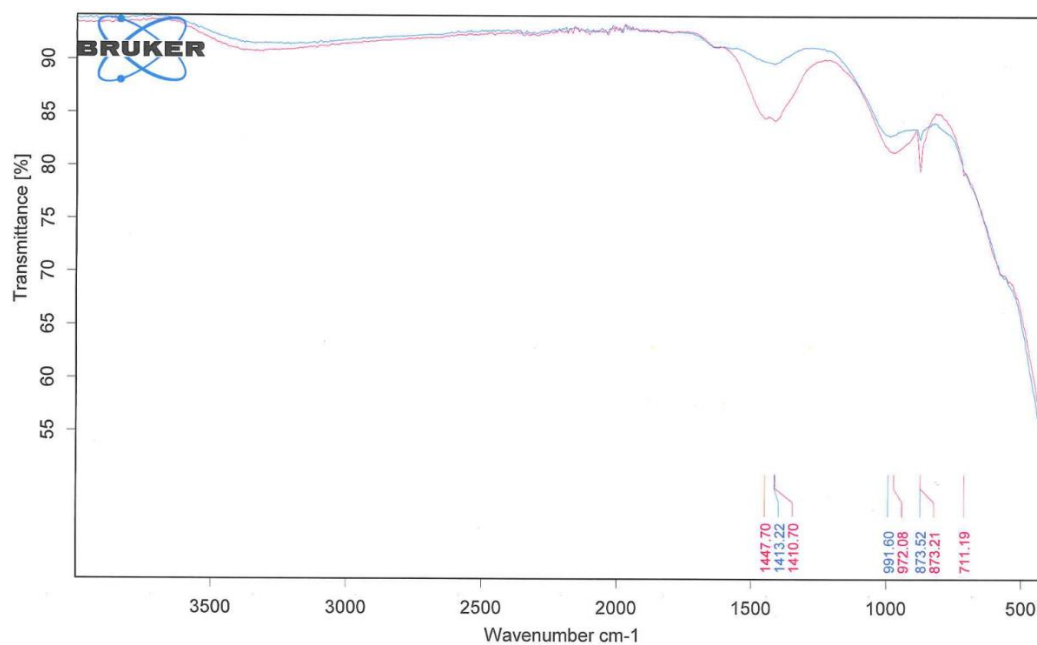
The concentrations of the following metals were inferior to the detection limit: Cd (< 0.0013 mg/L), Co (< 0,003 mg/L), Cu (< 0.027 mg/L).



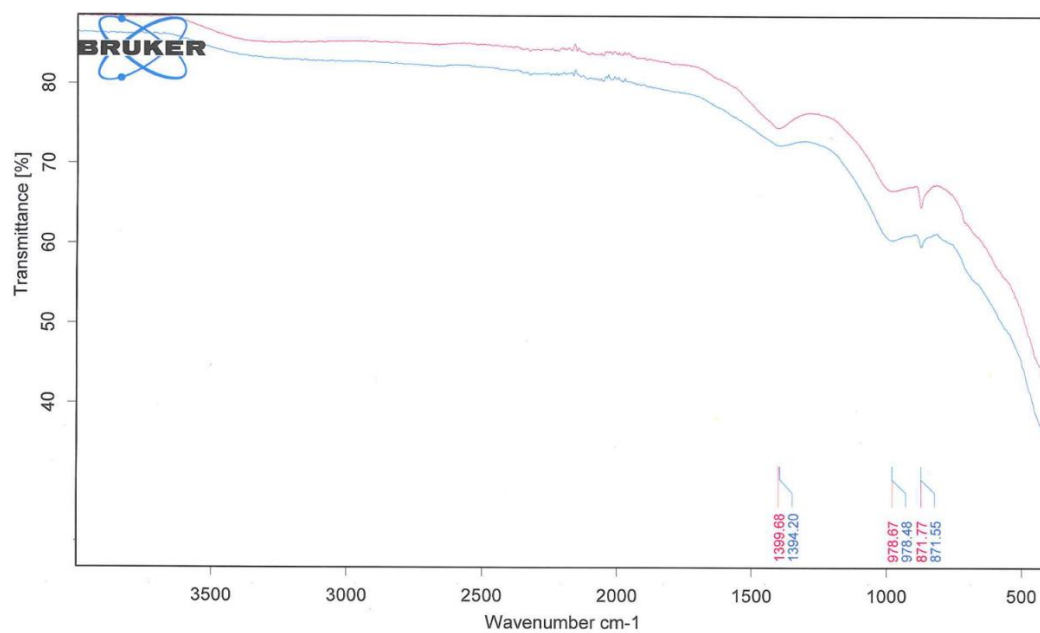
a) FTIR spectra of biochar (red), E-product (green), and P-product (blue)



b) FTIR spectra of biochar before (red) and after (blue) column treatment

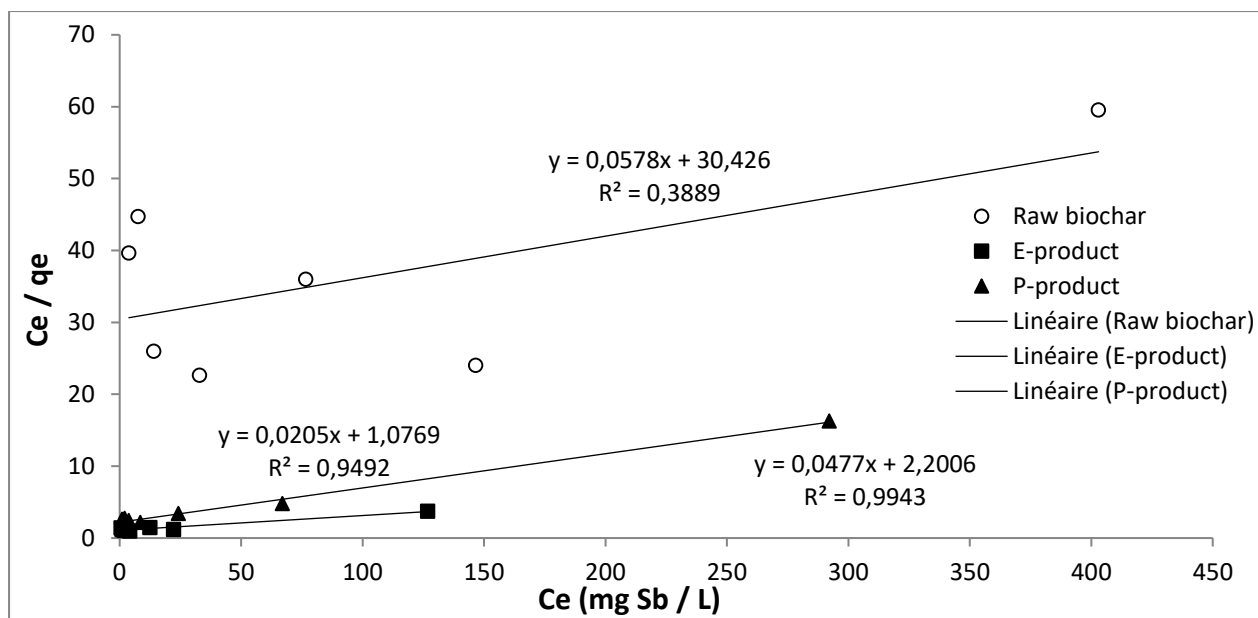
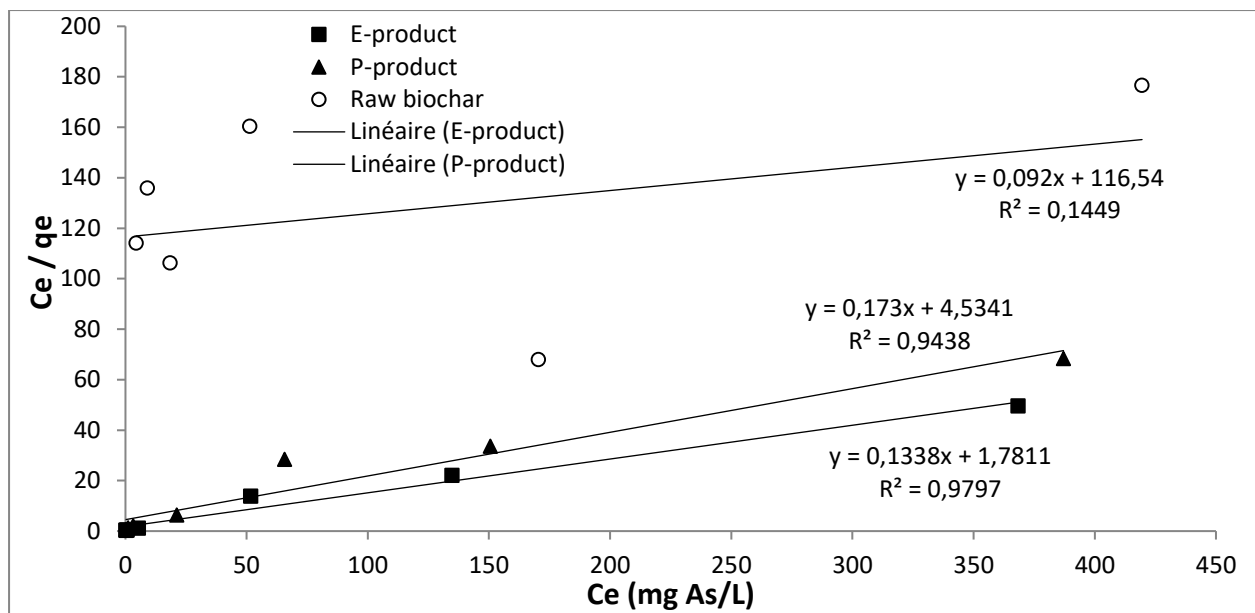


c) FTIR spectra of E-product before (red) and after (blue) column treatment



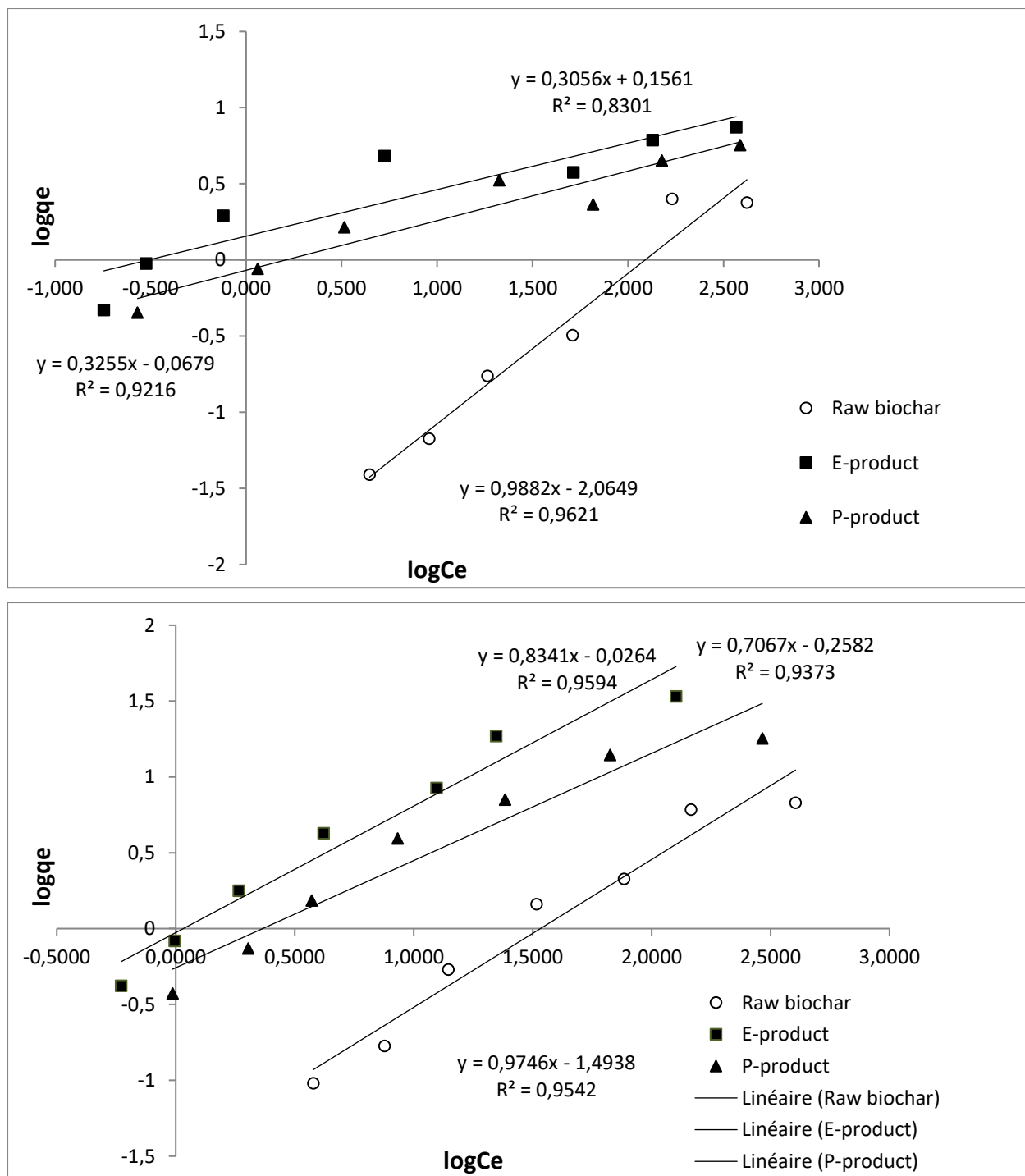
d) FTIR spectra of P-product before (red) and after (blue) column treatment

Figure B.1 : a) FTIR spectra of biochar (red), E-product (green), and P-product (blue); b) FTIR spectra of biochar before (red) and after (blue) column treatment; c) FTIR spectra of E-product before (red) and after (blue) column treatment; d) FTIR spectra of P-product before (red) and after (blue) column treatment

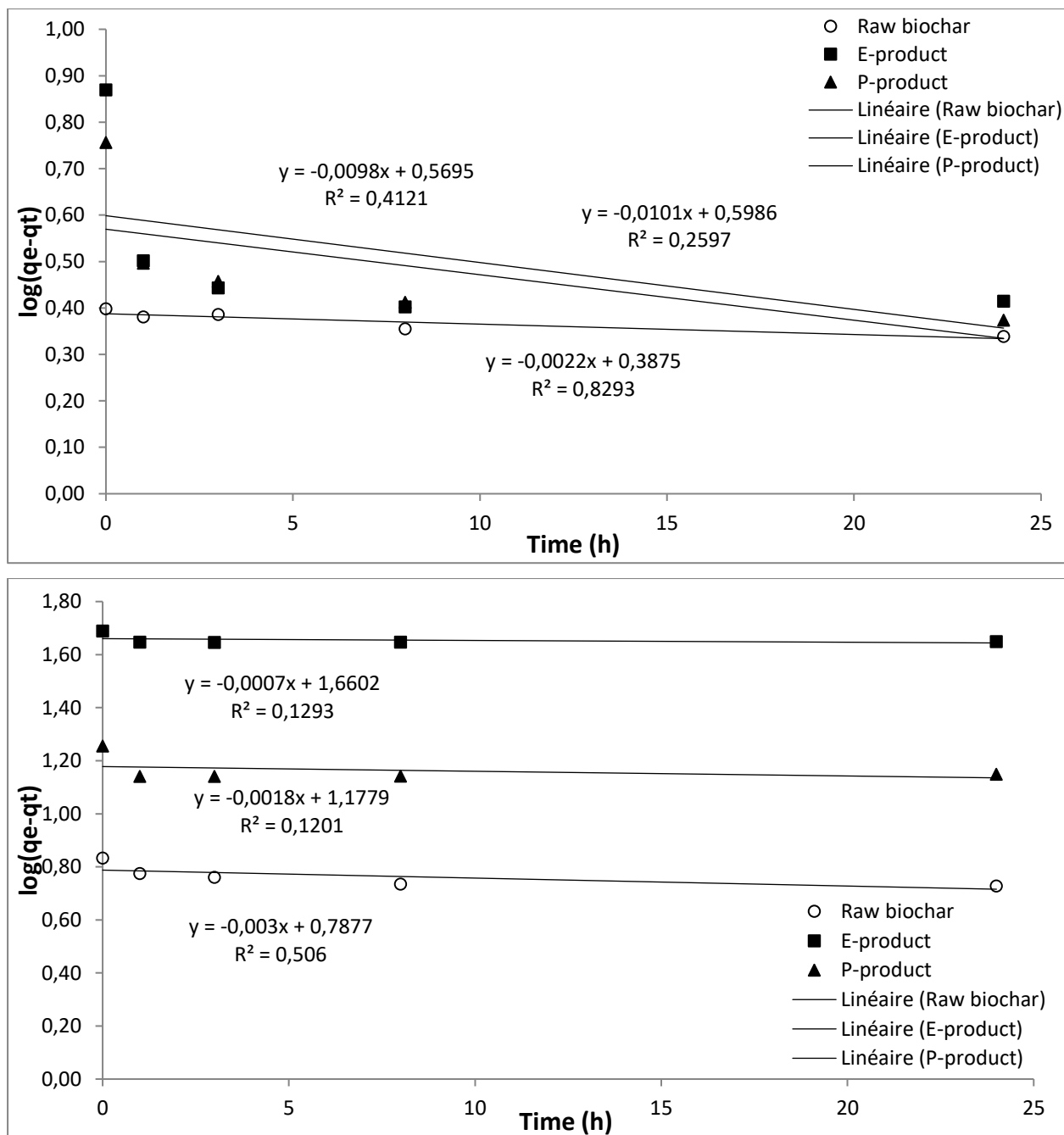


a) Langmuir model fitting of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars

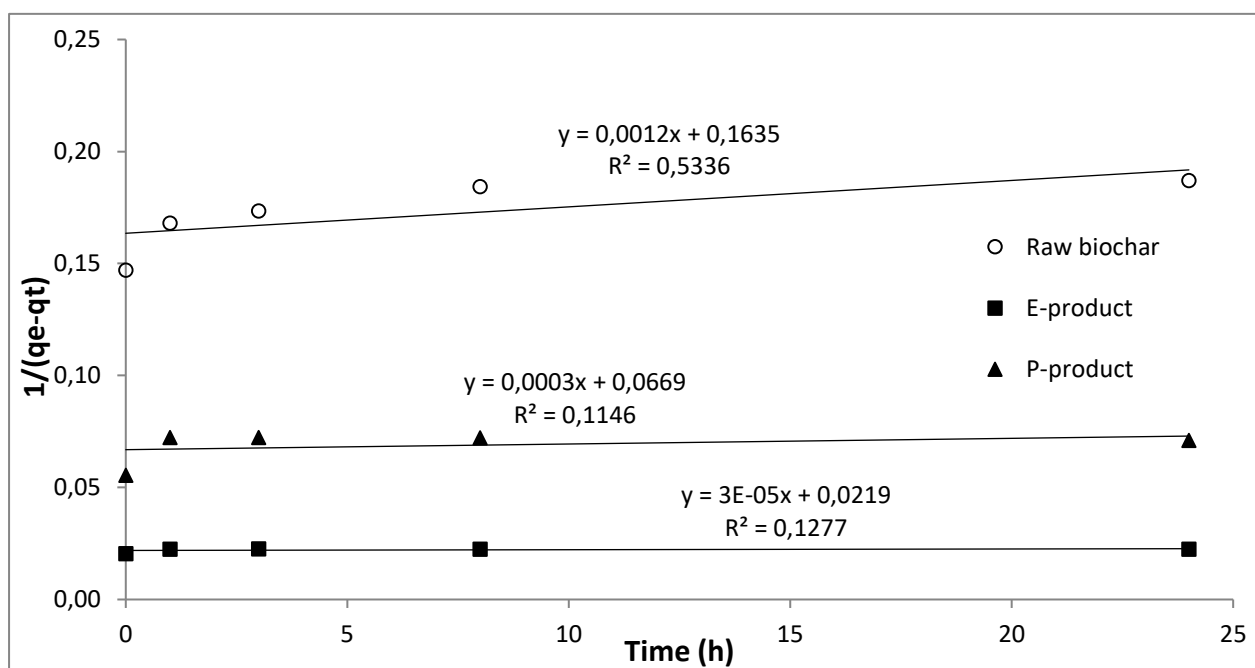
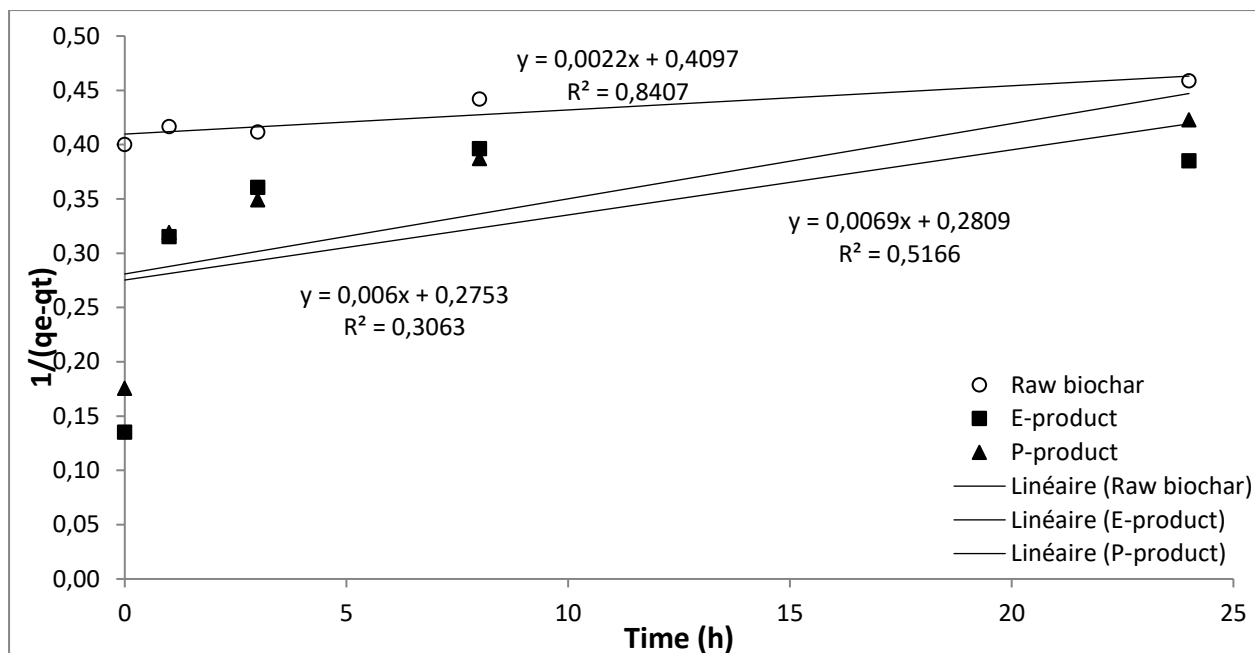




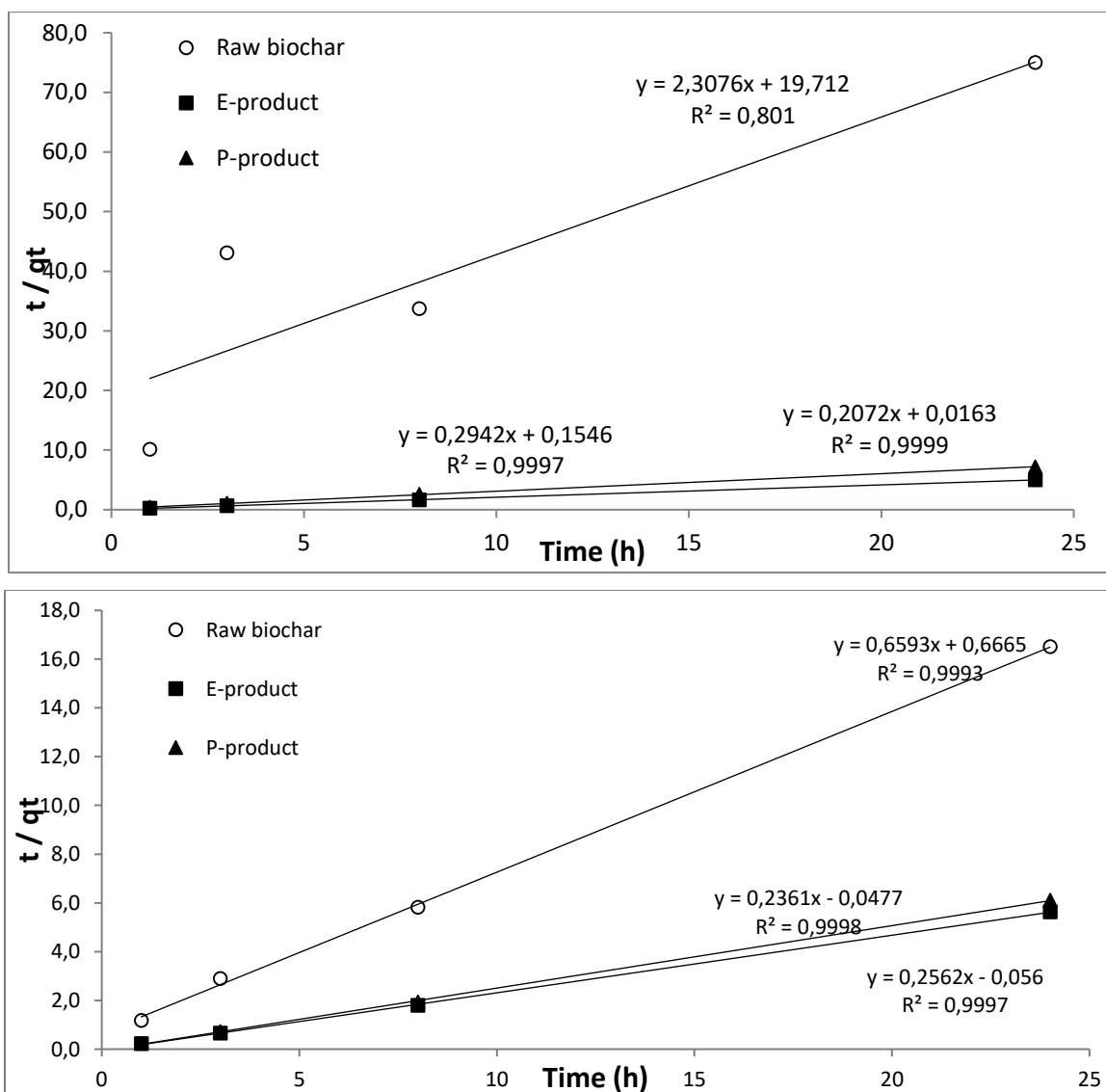
b) Freundlich model fitting of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars



c) Pseudo-first order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.5)]



d) Pseudo-second order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.6)]



e) Pseudo-second order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.7)]

Figure B.2 : a) Langmuir model fitting of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars; b) Freundlich model fitting of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars; c) Pseudo-first order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.5)]; d) Pseudo-second order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.6)]; e) Pseudo-second order sorption kinetics of As (V) and Sb (III) adsorption onto raw and Fe-loaded biochars [equation (3.7)]

## ANNEXE C- MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE #3

Tableau C.1 : Physicochemical and mineralogical characteristics of raw and activated dolomite and wood ash (adapted from [19,20])

Parameter	Raw dolomite	Activated dolomite	WAB	MAB*	WAW	MAW*
Physicochemical parameters						
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	0.6	4.2	43.8	22.6	84.6	7.4
pH	7.9	11.6	13.8	12.6	9.3	12.8
pH <sub>PZC</sub>	9.6	11.1	11.4	12.7	9.1	12.9
Loss of ignition (%)	0.19	0	18.5	0	36.5	0
CEC (meq/100g)			138	322	66	311
Composition (main elements, %)						
Al	0.5	0.2	2.6	4.7	1.3	2.1
Ca	17.6	19.9	14.2	36.4	23.8	60.3
Fe	0.8	0.7	5.3	16.9	3.2	10.2
K	0.3	0.2	2.1	1.6	1.8	1.7
Mg	3.5	3.9	0.7	1.0	1.1	1.4
Mn	0.1	0.1	1.1	2.8	0.8	2.2
Na	BDL	BDL	0.7	10.5	0.3	5.3
Ni	0.01	0.01	0.02	0.1	0.02	0.08
Si	3.1	1.5	12.8	22.7	6.0	12.0
Ti	0.03	0.03	0.3	0.9	0.3	1.0
Zn	0.01	0.01	0.2	0.8	0.3	1.0
Composition (minerals, %)						
Dolomite	87.1	7.2				
Quartz	7.2	13.0				
Muscovite	3.7	5.8				
Albite	2.0	0.4				
Calcite	<1.0	53.7				
Periclase	<1.0	19.9				

BDL: Below detection limit

\*Elemental composition normalized to 100%

Charring of dolomite allowed sevenfold increase of its initial specific surface area (from 0.6 to 4.2 m<sup>2</sup>/g) while finer particles (0.31 to 879 µm vs. 0.23 to 477 µm) of modified dolomite were found. On the contrary, modification halved and respectively eleven fold reduced specific surface of wood ash WAB and WAW while slightly coarser particles were obtained. The pH<sub>PZC</sub> (the pH at which the sorbent surface charge is zero) increased for all materials following modification (from 9.6 to 11.1 in the case of dolomite, and from 9.1 / 11.4 to 12.9 / 12.7 in the case of ash). This parameter

is important as at pH below  $pH_{PZC}$ , the sorbent surface is positively charged and attracts oxyanions, whereas the opposite is valid at a pH above  $pH_{PZC}$ . Cation exchange capacity (CEC) doubled and quadrupled following modification of wood ash WAB and WAW, respectively. Elemental composition shows low concentrations of impurities (potential contaminants), fewer in the case of dolomite (e.g. Al, Fe, Mn, Ni, Ti, Zn) relative to the wood ash. In addition, mineralogical analysis of dolomite shows an important decrease of the dolomite content (from 87.1 to 7.2%) following charring, as well as the formation of new phases: calcite (53.7%) and periclase (19.9%). More details are provided elsewhere [19,20].

Tableau C.2 : pH, Eh, metals, metalloids and sulfur concentrations monitoring during treatment of Ni and Zn by raw and activated dolomite (all concentrations mg/L, Eh mV)

Day	pH	Eh	As	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Zn
Dolomite											
1	5.9	230	< 0.005	54.2	< 0.003	15.2	0.15	16.8	< 0.11	39.2	3.14
23	6.1	320	< 0.005	28.3	< 0.003	4.9	0.18	46.4	0.27	39.5	39.7
48	5.9	237	< 0.005	27.1	< 0.003	5.0	0.09	42.2	< 0.11	37.7	37.5
72	5.8	308	< 0.005	27.6	< 0.003	5.0	0.13	44.5	0.24	39.3	40.8
101	6.5	340	< 0.02	28.1	< 0.011	5.4	0.07	49.8	0.31	43.2	47.9
Activated dolomite											
3	12	122	< 0.005	313	< 0.003	< 0.02	< 0.006	< 0.004	< 0.03	7.4	< 0.008
25	9	250	< 0.005	29.6	< 0.003	25.9	0.026	0.083	< 0.03	29.0	0.05
50	7	168	< 0.005	17.7	< 0.003	35.6	0.006	0.16	< 0.03	37.6	< 0.02
74	8.3	206	< 0.005	14.8	< 0.003	39.4	0.006	0.004	< 0.03	40.5	< 0.02
103	5.7	336	< 0.02	22.3	< 0.011	14.2	0.021	39.4	0,2	40.4	27.1

Concentration of some metals and metalloids was below method's detection limit: Al (< 0.09 mg/L), Cd (< 0.0009 mg/L), Cr (< 0.003 mg/L), Cu (< 0.017 mg/L), Fe (< 0.39 mg/L), Mo (< 0.0047 mg/L), Sb (< 0.0195 mg/L) and Se (< 0.0542 mg/L).

Tableau C.3 : pH, Eh, metals, metalloids and sulfur concentrations monitoring during treatment of Ni and Zn by raw ash (all concentrations mg/L, Eh mV)

Day	pH	Eh	Al	As	Ca	Co	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Zn
WAB												
1	9.2	158	<	0.09	11.0	<	19.8	<	<	<	32.9	<
23	7.1	288	<	0.09	51.1	<	2.28	0.22	7.4	<	20.3	0.69
48	6.2	226	<	0.09	61.4	<	3.1	0.29	30.2	<	38.03	17.4
72	7.3	251	<	0.09	43.3	<	2.8	0.14	44.7	<	40.0	28.9
101	6.6	334	<	0.09	42.9	< 0.01	3.1	0.15	46.2	0.26	42.6	36.2
WAW												
3	10.8	146	5.8	<	61.5	<	0.3	<	<	<	44.6	<
25	7.4	285	<	0.09	112.8	<	3.3	0.07	3.5	<	39.7	< 0.02
50	6.4	226	<	0.09	69.0	<	2.8	0.29	25.4	<	36.6	12.6
74	7.2	254	<	0.09	50.6	< 0.01	2.8	0.40	41.9	<	40.0	25.9
103	6.5	337	<	0.09	32.0	< 0.01	2.9	0.40	43.3	<	40.2	41.05

Concentration of some metals and metalloids was below method's detection limit: Cu (< 0.017 mg/L), Cd (< 0.0009 mg/L), Cr (< 0.003 mg/L), Fe (< 0.39 mg/L), Mo (< 0.0047 mg/L), Sb (< 0.0195 mg/L) and Se (< 0.0542 mg/L).

Tableau C.4 : pH, Eh, metals, metalloids and sulfur concentrations monitoring during treatment of Ni and Zn by hydrothermally activated ash (all concentrations mg/L, Eh mV)

Day	pH	Eh	Al	As	Ca	Cr	Mg	Ni	S	Zn
<b>MAB</b>										
1	12.1	80	2.4	0.05	72.2	0.2	< 0.02	< 0.004	40.3	< 0.008
23	11.1	206	0.5	< 0.005	103	0.02	0.2	< 0.004	39.3	< 0.008
48	10.3	113	< 0.09	< 0.005	89.2	< 0.003	0.6	0.02	34.7	< 0.008
72	9.6	174	< 0.09	< 0.005	90.7	< 0.003	1.6	< 0.004	37.7	< 0.008
101	8.8	261	< 0.09	< 0.02	87.9	< 0.010	3.6	0.30	34.4	0.18
<b>MABD</b>										
1	12	107	2.4	< 0.005	76.9	0.2	< 0.02	< 0.004	41.4	< 0.008
23	11.1	200	0.7	< 0.005	89.9	0.04	0.13	< 0.004	39.0	< 0.008
48	10.5	115	< 0.29	< 0.005	90.7	< 0.003	0.6	0.04	35.4	0.20
72	10	166	< 0.09	< 0.005	94.6	< 0.01	0.9	0.06	35.7	0.16
101	9.2	250	< 0.09	< 0.02	81.4	< 0.01	2.3	0.3	38.6	< 0.008
<b>MAW</b>										
1	12.7	59	3.5	0.03	2.4	< 0.003	< 0.02	< 0.004	37.9	< 0.008
23	11.1	200	0.2	< 0.005	116	< 0.003	< 0.02	< 0.004	37.8	< 0.008
48	10.4	122	< 0.09	< 0.005	96.5	< 0.003	< 0.06	< 0.014	35.6	0.08
72	9.7	172	< 0.3	< 0.005	87.5	< 0.003	2.3	< 0.004	39.4	< 0.008
101	7.7	305	< 0.09	< 0.005	75.5	< 0.003	5.9	5.6	40.7	0.80

Concentration of some metals and metalloids was below method's detection limit: Cu (< 0.017 mg/L), Cd (< 0.0009 mg/L), Co (< 0.003 mg/L), Fe (< 0.39 mg/L), Mn (< 0.006 mg/L), Mo (< 0.0047 mg/L), Pb (< 0.03 mg/L), Sb (< 0.0195 mg/L) and Se (< 0.0542 mg/L).



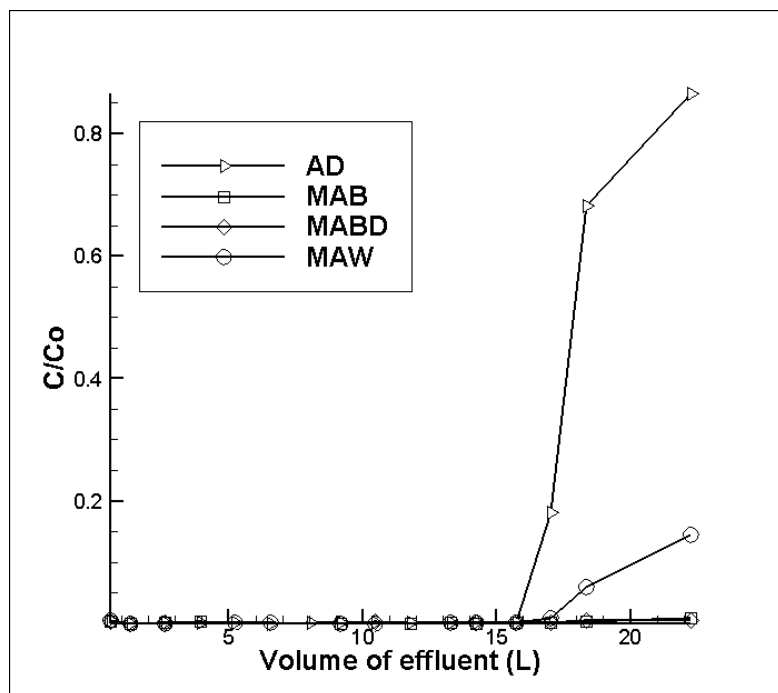
Tableau C.5 : Ni and Zn concentrations, and pH monitoring, during the rinse test of MAB

Time, h	MAB, NaCl 5%			MABD, 1M NaNO <sub>3</sub>		
	pH	Ni, mg/L	Zn, mg/L	pH	Ni, mg/L	Zn, mg/L
0	8.7	0	0	9.4	0	0
0.5	7.9	< 0.004	0.4	7.5	0.3	< 0.008
0.75	7.9	< 0.004	< 0.008	7.7	1.1	1.0
1	7.4	24.2	21.3	7.7	1.9	1.9
1.5	8.2	< 0.004	0.2	8.0	3.2	2.7
2.5	8.6	< 0.004	0.1	8.4	0.1	< 0.008
4.5	8.8	< 0.004	< 0.008	8.7	0.1	< 0.008
7.5	9.0	< 0.004	< 0.008	9.0	< 0.004	< 0.008
24.5	9.3	< 0.004	0.1	9.3	< 0.004	< 0.008
48.5	9.8	< 0.004	< 0.008	9.5	< 0.004	< 0.008
72.5	9.6	0.1	< 0.008	9.5	< 0.004	< 0.008
73	8.7	< 0.004	0.1			
73.25	9.2	< 0.004	< 0.008			
73.75	9.4	< 0.004	< 0.008			
74.75	9.6	< 0.004	< 0.008			
76.75	9.4	< 0.004	0.1			
79.75	9.6	< 0.004	0.1			
97	9.7	< 0.004	< 0.008			
121	9.7	< 0.004	< 0.008			
145	9.5	< 0.004	< 0.008			

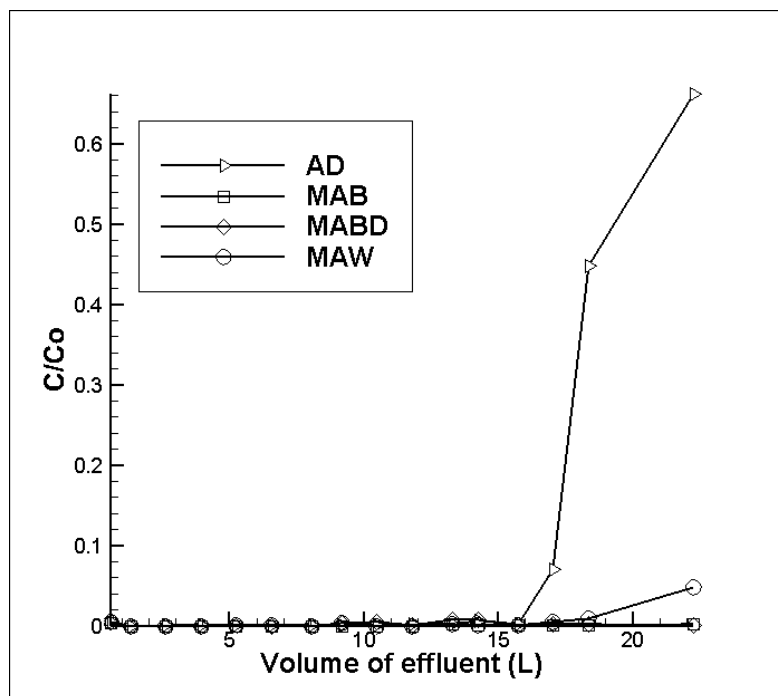
Tableau C.6 : Ni and Zn concentrations, and pH monitoring, during the rinse test of MAW

Time, h	pH	Ni, mg/L	Zn, mg/L	Total Ni, mg	Total Zn, mg
0	6	0	0	0	0
0.5	6.8	11.2	82.5	0.3	2.2
0.75	6.7	329	191	4.6	3.7
1	6.7	447	244	10.5	5.9
1.5	6.8	344	197	21.4	11.9
2.5	7	162	104	27.3	16.3
4.5	6.7	180	102	36.9	22.2
7.5	6.8	89.7	99.9	43.7	32.7
24.5	6.8	15.4	22.9	96.5	112.7
48.5	7.4	5.4	7.8	27.0	39.8
72.5	8	3.6	2.5	11.7	13.3
120.5	7.8	1.2	1.3	12.4	9.8
168.5	10	0.13	0.88	3.4	5.7
169	10.1	< 0.004	0.8	0.0	0.0
169.25	10	< 0.004	0.5	0.0	0.0
169.75	9.2	< 0.004	0.7	0.0	0.0
170.75	7.4	3	6.4	0.2	0.4
172.75	7.5	2.7	12	0.6	2.0
176	7.3	1.9	9	0.8	3.7
193	6.4	0.6	1.1	2.3	9.3
217	7.9	0.1	0.5	0.9	2.1
241	7.9	0.4	0.4	0.6	1.2
<b>Cumulated</b>				<b>301</b>	<b>295</b>

To estimate total Ni (and Zn, respectively) at the time  $t$  (h), the average metal concentration for the time interval was multiplied with the effluent flow (1.8 mL/min).



a) Breakthrough curve of Ni by modified materials



b) Breakthrough curve of Zn by modified materials

Figure C.1 : a) Breakthrough curve of Ni by modified materials; b) Breakthrough curve of Zn by modified materials

## ANNEXE D - TABLEAUX SUPPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE 6

### ANALYSE TECHNICO-ÉCONOMIQUE

Tableau D.1 : Détails du coût de fabrication du biochar greffé de Fe du  $\text{FeCl}_3$

<b>Capacité de l'usine en m<sup>3</sup>/jour</b>	<b>100</b>	<b>1000</b>
<b>1.1. Coût d'achat du biochar, CAD/tonne</b>		
Coût unitaire du biochar (Kirkland Lake), CAD/tonne	120	120
<b>Coût d'achat du biochar, CAD/tonne</b>	<b>120</b>	<b>120</b>
<b>1.2. Transport du biochar depuis Kirkland Lake</b>		
Localisation de la livraison	Rouyn-Noranda	Rouyn-Noranda
Distance Kirkland Lake - Point livraison, km	85	85
Coût unitaire de chargement des camions, CAD/tonne	0,92	0,92
Coût unitaire de transport par camion, CAD/tonne/km	0,055	0,055
<b>Coût de transport du biochar, CAD/tonne</b>	<b>5,612</b>	<b>5,612</b>
<b>1.3 Modification du biochar</b>		
<b>Étape Cuve agitée avec <math>\text{FeCl}_3</math> et NaOH</b>		
Temps de réaction, min	10	10
Capacité de l'équipement, m <sup>3</sup>	0,00	0,02
Coût d'achat de la cuve agitée, CAD	1001	3390
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de biochar greffé de Fe, kg	35141	351406
<b>Coût de la cuve agitée CAD/ kg de biochar</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>
Puissance, kWh	1,78	2,61
Consommation, kWh/jour	43	63
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique de la cuve, CAD/ kg de biochar</b>	<b>0,27</b>	<b>0,04</b>
Quantité de $\text{FeCl}_3$ requise, kg/tonne	1 200	1 200
Taux de recirculation, %	80	80
Quantité de $\text{FeCl}_3$ consommée, kg/tonne	240	240
Concentration de la solution de $\text{FeCl}_3$ , %	100	100
Coût unitaire de $\text{FeCl}_3$ , CAD/kg	0,50	0,50
<b>Coût de <math>\text{FeCl}_3</math>, CAD/ kg de biochar</b>	<b>120,00</b>	<b>120,00</b>
Quantité de NaOH requise, kg/tonne	10	10
Coût unitaire de NaOH, CAD/kg	0,35	0,35
<b>Coût de NaOH, CAD/ kg de biochar</b>	<b>3,50</b>	<b>3,50</b>
<b>Étape Étuve</b>		
Temps de réaction, h	24	24
Capacité l'équipement - Rotary indirect gas fired, kg/h	<b>11</b>	<b>112</b>
Coût d'achat de l'étuve – 2014, CAD	100321	407654
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de biochar produite, kg	35140	351405

<b><i>Coût de l'étuve CAD/ kg de biochar</i></b>	<b><i>2,85</i></b>	<b><i>1,16</i></b>
Puissance, kW	24,78	223,26
Consommation, kWh/jour	595	5358
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b><i>Coût énergétique de l'étuve, CAD/ kg de biochar</i></b>	<b><i>3,11</i></b>	<b><i>2,80</i></b>
<b><i>1.4 Gestion du biochar</i></b>		
<b><i>Déchets laissés sur place dans la colonne</i></b>	<b><i>0,00</i></b>	<b><i>0,00</i></b>
<b><i>Total</i></b>	<b><i>129,89</i></b>	<b><i>127,64</i></b>
<b><i>Total, CAD/ kg de biochar</i></b>	<b><i>108,24</i></b>	<b><i>106,36</i></b>
<b><i>Total, CAD/m<sup>3</sup> eau traitée</i></b>	<b><i>14,49</i></b>	<b><i>14,24</i></b>

Tableau D.2 : Détails du coût de fabrication du biochar greffé de Fe du  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 

<b>Capacité de l'usine en m³/jour</b>	<b>100</b>	<b>1000</b>
<b>1.1. Coût d'achat du biochar, CAD/tonne</b>		
Coût unitaire du biochar (Kirkland Lake), CAD/tonne	120,0	120,0
<b>Coût d'achat du biochar, CAD/tonne</b>	<b>120</b>	<b>120</b>
<b>1.2. Transport du biochar depuis Kirkland Lake</b>		
Localisation de la livraison	Rouyn-Noranda	Rouyn-Noranda
Distance Kirkland Lake - Point livraison, km	85	85
Coût unitaire de chargement des camions, CAD/tonne	0,92	0,92
Coût unitaire de transport par camion, CAD/tonne/km	0,0552	0,0552
<b>Coût de transport du biochar, CAD/tonne</b>	<b>5,612</b>	<b>5,612</b>
<b>1.3 Modification du biochar</b>		
<b>Étape Cuve agitée avec <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3</math> et NaOH</b>		
Temps de réaction, min	10	10
Capacité de l'équipement, m³	0,01	0,07
Coût d'achat de la cuve agitée, CAD	1001	3390
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de biochar produite, kg	35141	351406
<b>Coût de la cuve agitée CAD/ kg de biochar</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>
Puissance, kWh	1,78	2,61
Consommation, kWh/jour	43	63
Coût unitaire de l'électricité, CAD/ kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique de la cuve, CAD/ kg de biochar</b>	<b>0,27</b>	<b>0,04</b>
Quantité de sulfate ferrique requise, kg/tonne	910,0	910,0
Taux de recirculation, %	80,0	80,0
Quantité de sulfate ferrique consommée, kg/tonne	182,0	182,0
Concentration de la solution de sulfate ferrique, %	100	100
Coût unitaire de sulfate ferrique, CAD/kg	0,42	0,42
<b>Coût de sulfate ferrique, CAD/ kg de biochar</b>	<b>76,44</b>	<b>76,44</b>
Quantité de NaOH requise, kg/tonne	10	10
Coût unitaire de NaOH, CAD/kg	0,35	0,35
<b>Coût de NaOH, CAD/ kg de biochar</b>	<b>3,50</b>	<b>3,50</b>
<b>Étape Étuve</b>		
Temps de réaction, h	24	24
Capacité de l'équipement - Rotary indirect gas fired, kg/h	11	112
Coût d'achat de l'étuve – 2014, CAD	100321	407654
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de biochar greffé de Fe, kg	35141	351406
<b>Coût de l'étuve CAD/ kg de biochar</b>	<b>2,85</b>	<b>1,16</b>
Puissance, kW	24,78	223,26
Consommation, kWh/jour	595	5358

Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b><i>Coût énergétique de l'étuve, CAD/ kg de biochar</i></b>	<b><i>3,11</i></b>	<b><i>2,80</i></b>
<b><i>1.4 Gestion du biochar</i></b>		
<b><i>Déchets laissés sur place dans la colonne</i></b>	<b><i>0,00</i></b>	<b><i>0,00</i></b>
<b><i>Total</i></b>	<b><i>86,33</i></b>	<b><i>84,08</i></b>
<b><i>Total, CAD/kg de biochar</i></b>	<b><i>71,94</i></b>	<b><i>70,06</i></b>
<b><i>Total, CAD/m<sup>3</sup> eau traitée</i></b>	<b><i>9,63</i></b>	<b><i>9,38</i></b>

Tableau D.3 : Détails du coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée pour traiter le Ni

<b>Capacité de l'usine en m³/jour</b>	<b>100</b>	
<b>1.1. Coût d'achat de la dolomite</b>		
Coût unitaire de la dolomite, CAD/tonne	60	60
<b>Coût d'achat de la dolomite, CAD/tonne</b>	<b>60</b>	<b>60</b>
<b>1.2. Transport de la dolomite</b>		
Localisation de la livraison	Rouyn-Noranda	Rouyn-Noranda
Distance Temiscamingue - Point livraison, km	0	0
Densité de la dolomite, g/cm³	2,5	2,5
Coût unitaire de chargement des camions, CAD/tonne	0	0
Coût unitaire de transport par camion, CAD/tonne/km	0,15	0,15
<b>Coût de transport de la dolomite, CAD/tonne</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>1.3 Modification de la dolomite</b>		
<b>Étape Four</b>		
Temps de réaction, 1h	1	1
Capacité de l'équipement – Four, kg/h	4	39
Coût d'achat du four – 2014, CAD	279514	686124
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de dolomite calcinée, kg	330638	3306383
<b>Coût de l'étuve, CAD/ kg de dolomite</b>	<b>0,85</b>	<b>0,21</b>
Puissance, kW	33,06	166,79
Consommation, kWh/jour	793	4003
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du four, CAD/ kg de dolomite</b>	<b>0,59</b>	<b>0,30</b>
<b>1.4 Gestion de la dolomite</b>		
<b>Déchets laissés sur place dans la colonne</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>Total</b>	<b>1,49</b>	<b>0,56</b>
<b>Total, CAD/kg de biochar</b>	<b>1,79</b>	<b>0,68</b>
<b>Total, CAD/m³ eau traitée</b>	<b>1,41</b>	<b>0,53</b>



Tableau D.4 : Détails du coût de fabrication de la dolomite mi-calcinée pour traiter le Zn

<b>Capacité de l'usine en m³/jour</b>	<b>100</b>	<b>1000</b>
<b>1.1. Coût d'achat de la dolomite</b>		
Coût unitaire de la dolomite, CAD/tonne	60	60
<b>Coût d'achat de la dolomite, CAD/tonne</b>	<b>60</b>	<b>60</b>
<b>1.2. Transport de la dolomite</b>		
Localisation de la livraison	Rouyn-Noranda	Rouyn-Noranda
Distance Temiscamingue - Point livraison, km	0	0
Densité de la dolomite, g/cm³	2,5	2,5
Coût unitaire de chargement des camions, CAD/tonne	0	0
Coût unitaire de transport par camion, CAD/tonne/km	0,15	0,15
<b>Coût de transport de la dolomite, CAD/tonne</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>1.3 Modification de la dolomite</b>		
<b>Étape Four</b>		
Temps de réaction, 1h	1	1
Capacité de l'équipement – Four, kg/h	3,72950820	37,29508197
Coût d'achat du four – 2014, CAD	273696	671844
Période d'amortissement, années	25	25
Quantité de dolomite calcinée, kg	783197	7831967
<b>Coût de l'étuve, CAD/ kg de dolomite</b>	<b>0,35</b>	<b>0,09</b>
Puissance, kW	31,83	160,58
Consommation, kWh/jour	764	3854
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du four, CAD/ kg de dolomite</b>	<b>0,60</b>	<b>0,30</b>
<b>1.4 Gestion de la dolomite</b>		
<b>Déchets laissés sur place dans la colonne</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>Total</b>	<b>1,01</b>	<b>0,45</b>
<b>Total, CAD/kg de biochar</b>	<b>1,21</b>	<b>0,54</b>
<b>Total, CAD/m³ eau traitée</b>	<b>0,90</b>	<b>0,40</b>

Tableau D.5 : Détails du coût de modification de la cendre de Boralex pour traiter le Ni

<b>Capacité de l'usine en m³/jour</b>	<b>100</b>	<b>1000</b>
<b>1.1. Coût d'achat de la cendre</b>		
Coût unitaire de la cendre (Boralex), CAD/tonne	0,0	0,0
<b>Coût d'achat de la cendre, CAD/tonne</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>1.2. Transport de la cendre depuis Boralex</b>		
Localisation de la livraison	Rouyn-Noranda	Rouyn-Noranda
Distance <b>Senneterre</b> - Point livraison ( <b>175 km</b> )	<b>175</b>	<b>175</b>
Coût unitaire de chargement des camions, CAD/tonne	0,44528	0,44528
Coût unitaire de transport par camion, CAD/tonne/km	0,072	0,072
<b>Coût de transport de la cendre, CAD/tonne</b>	<b>13,0</b>	<b>13,0</b>
<b>Coût de transport de la cendre modifiée, CAD/tonne</b>	<b>15,7</b>	<b>15,7</b>
<b>1.3 Modification du cendre</b>		
<b>Étape Four à 375°C</b>		
Temps de réaction, h	2	2
Capacité de l'équipement - Rotary indirect gas fired, kg/h	0,3	3
Coût d'achat du four- 2014, CAD	25784	104775
Période d'amortissement, année	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	12750	127497
<b>Coût du four CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>2,02</b>	<b>0,82</b>
Puissance, kW	5,88	29,66
Consommation, kWh/jour	141	712
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du four, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>2,44</b>	<b>1,23</b>
<b>Tamis rotatif NaOH</b>		
Temps de réaction, min	2	2
Capacité de l'équipement (Tamis rotatif), kg/h	0,00562	0,056215602
Coût d'achat du tamis, CAD	312	1185
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	12750	127497
<b>Coût du tamis rotatif, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>
Puissance, kW	0,00	0,02
Consommation, kWh/jour	0,04	0,42
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du tamis, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>
Quantité de NaOH requise, kg/kg cendre modifiée	1,05	1,05
Coût unitaire de NaOH, CAD/kg	0,35	0,35
<b>Coût de NaOH, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>0,37</b>	<b>0,37</b>
<b>Étape Four à 600°C</b>		
Temps de réaction, h	2	2
Capacité de l'équipement - Rotary indirect gas fired, kg/h	0,3	3
Coût d'achat de l'étuve – 2014, CAD	25784	104775

Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	12750	127497
<b>Coût de l'étuve CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>2,02</b>	<b>0,82</b>
Puissance, kW	5,88	29,66
Consommation, kWh/jour	141	712
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique de l'étuve CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>2,44</b>	<b>1,23</b>
<b>Étape Broyeur</b>		
Temps de réaction, min	10	10
Capacité de l'équipement – Broyeur, kg/h	0,11	0,11
Coût d'achat du broyeur, CAD	23227	23227
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	12750	127497
<b>Coût du broyeur CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>1,82</b>	<b>0,18</b>
Puissance, kW	3,94	3,94
Consommation, kWh/jour	95	95
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du broyeur CAD/ kg cendre modifiée</b>	<b>0,42</b>	<b>0,42</b>
<b>Étape Cuve agitée - Traitement Hydrothermal</b>		
Temps de réaction, h	24	24
Capacité de l'équipement, m <sup>3</sup>	0,04	0,40
Coût d'achat de la cuve agitée, CAD	5120	17349
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	12750	127497
<b>Coût de la cuve agitée CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>0,40</b>	<b>0,14</b>
Puissance, kW	2,97	4,34
Consommation, kWh/jour	71	104
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique de la cuve CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>1,23</b>	<b>0,18</b>
Quantité eau, m <sup>3</sup> /tonne cendre modifiée	10,68	10,68
Quantité recirculée, %	90	90
Coût unitaire de l'eau, CAD/m <sup>3</sup>	0,5	0,5
<b>Coût de l'eau</b>	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>
<b>Étape séchage</b>		
Temps de réaction, h	2	2
Quantité d'eau à évaporer par heure	0,00153	0,01527
Coût d'achat du séchoir, CAD	14520	34983
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	12750	127497
<b>Coût du séchoir, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>1,14</b>	<b>0,27</b>

Volume d'eau à chauffer, tonne/h	0,00654	0,00654
Volume d'eau à évaporer, tonne/h	0,00654	0,00654
Température d'eau initiale, °C	65	65
Écart de température, °C	35	35
Énergie requise (chauffage), kcal/h	0,2289	0,2289
Énergie requise (vaporisation), kcal/h	3625,776	3625,776
Énergie totale requise, kcal/h	3626,00	3626,00
Rendement énergétique, %	90	90
Besoin énergétique, Mbtu/h	0,01439	0,01439
Besoin énergétique, Mbtu/kg cendre modifiée	0,09987	0,00999
Coût unitaire du gaz naturel, CAD/Mbtu	3,00	3,00
<b><i>Coût énergétique de la centrifugeuse, CAD/ kg cendre</i></b>	<b><i>0,30</i></b>	<b><i>0,03</i></b>
<b><i>Total, CAD/ kg de cendre modifiée</i></b>	<b><i>15,18</i></b>	<b><i>6,29</i></b>
<b>Total, CAD/m<sup>3</sup>eau traitée</b>	<b>0,53</b>	<b>0,22</b>

Tableau D.6 : Détails du coût de modification de la cendre de Boralex pour traiter le Zn

<b>Capacité de l'usine en m³/jour</b>	<b>100</b>	<b>1000</b>
<b>1.1. Coût d'achat de la cendre</b>		
Coût unitaire de la cendre (Boralex), CAD/tonne	0,0	0,0
<b>Coût d'achat de la cendre, CAD/tonne</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>1.2. Transport de la cendre depuis Boralex</b>		
Localisation de la livraison	Rouyn-Noranda	Rouyn-Noranda
Distance <b>Senneterre</b> - Point livraison ( <b>175 km</b> )	<b>175</b>	<b>175</b>
Coût unitaire de chargement des camions, CAD/tonne	0,44528	0,44528
Coût unitaire de transport par camion, CAD/tonne/km	0,072	0,072
<b>Coût de transport de la cendre CAD/tonne</b>	<b>13,0</b>	<b>13,0</b>
<b>Coût de transport de la cendre modifiée CAD/tonne</b>	<b>15,7</b>	<b>15,7</b>
<b>1.3 Modification du cendre</b>		
<b>Étape Four à 375°C</b>		
Temps de réaction, h	2	2
Capacité de l'équipement - Rotary indirect gas fired, kg/h	0,3	3
Coût d'achat du four- 2014, CAD	24102	97939
Période d'amortissement, année	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	11412	114124
<b>Coût du four CAD/ kg cendre modifiée</b>	<b>2,11</b>	<b>0,86</b>
Puissance, kW	5,44	27,43
Consommation, kWh/jour	131	658
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du four, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>2,52</b>	<b>1,27</b>
<b>Tamis rotatif NaOH</b>		
Temps de réaction, min	2	2
Capacité de l'équipement (Tamis rotatif), kg/h	0,005031911	0,050319114
Coût d'achat du tamis, CAD	292	1111
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	11412	114124
<b>Coût du tamis rotatif CAD/ kg cendre modifiée</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>
Puissance, kW	0,00	0,02
Consommation, kWh/jour	0,04	0,38
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du tamis, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>
Quantité de NaOH requise, kg/kg cendre modifiée	1,05	1,05
Coût unitaire de NaOH, CAD/kg	0,35	0,35
<b>Coût de NaOH</b>	<b>0,37</b>	<b>0,37</b>
<b>Étape Four à 600°C</b>		
Temps de réaction, h	2	2
Capacité de l'équipement - Rotary indirect gas fired, kg/h	0,3	3
Coût d'achat de l'étuve – 2014, CAD	24102	97939

Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	11412	114124
<b>Coût de l'étuve CAD/ kg cendre modifiée</b>	<b>2,11</b>	<b>0,86</b>
Puissance, kW	5,44	27,43
Consommation, kWh/jour	131	658
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique de l'étuve, CAD/ kg de cendre modifiée</b>	<b>2,52</b>	<b>1,27</b>
<b>Étape Broyeur</b>		
Temps de réaction, min	10	10
Capacité de l'équipement – Broyeur, kg/h	0,11	0,11
Coût d'achat du broyeur, CAD	23227	23227
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	11412	114124
<b>Coût du broyeur CAD/ kg cendre modifiée</b>	<b>2,04</b>	<b>0,20</b>
Puissance, kW	3,94	3,94
Consommation, kWh/jour	95	95
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique du broyeur, CAD/ kg de cendre modif</b>	<b>0,42</b>	<b>0,42</b>
<b>Étape Cuve agitée - Traitement Hydrothermal</b>		
Temps de réaction, h	24	24
Capacité de l'équipement, kg/h	0,04	0,36
Coût d'achat de la cuve agitée, CAD	4828	16360
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	11412	114124
<b>Coût de la cuve agitée CAD/ kg cendre modifiée</b>	<b>0,42</b>	<b>0,14</b>
Puissance, kw	2,91	4,26
Consommation, kWh/jour	70	102
Coût unitaire de l'électricité, CAD/kWh	0,07	0,07
<b>Coût énergétique de la cuve, CAD/ kg de cendre modif</b>	<b>1,35</b>	<b>0,20</b>
Quantité eau, m <sup>3</sup> /tonne cendre modifiée	10,68	10,68
Quantité recirculée, %	90	90
Coût unitaire de l'eau, CAD/m <sup>3</sup>	0,5	0,5
<b>Coût de l'eau</b>	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>
<b>Étape séchage</b>		
Temps de réaction, h	2	2
Quantité d'eau à évaporer par heure	0,00137	0,01367
Coût d'achat du séchoir, CAD	13918	33534
Période d'amortissement, années	10	10
Quantité de cendre modifiée, kg	11412	114124
<b>Coût du séchoir CAD/ kg cendre modifiée</b>	<b>1,22</b>	<b>0,29</b>

Volume d'eau à chauffer, tonne/h	0,00654	0,00654
Volume d'eau à évaporer, tonne/h	0,00654	0,00654
Température d'eau initiale, °C	65	65
Écart de température, °C	35	35
Énergie requise (chauffage), kcal/h	0,2289	0,2289
Énergie requise (vaporisation), kcal/h	3625,776	3625,776
Énergie totale requise, kcal/h	3626,00	3626,00
Rendement énergétique, %	90	90
Besoin énergétique, Mbtu/h	0,01439	0,01439
Besoin énergétique, Mbtu/kg cendre modifiée	0,11157	0,01116
Coût unitaire du gaz naturel, CAD/Mbtu	3,00	3,00
<b><i>Coût énergétique de la centrifugeuse, CAD/ kg cendre</i></b>	<b><i>0,33</i></b>	<b><i>0,03</i></b>
<b><i>Total, CAD/ kg de cendre modifiée</i></b>	<b><i>16,00</i></b>	<b><i>6,51</i></b>
<b>Total, CAD/m<sup>3</sup> eau traitée</b>	<b>0,50</b>	<b>0,20</b>

Tableau D.7 : Détails de la préparation des colonnes de traitement de l'As et du Sb

Description matériau	Diamètre colonne, cm	Longueur colonne, cm	Volume total, cm <sup>3</sup>	Porosité	Volume matériau, cm <sup>3</sup>	Densité, g/cm <sup>3</sup>	Masse matériau, g	Capacité traitement, mg/g		Capacité colonne, mg		TRH (hr)	Débit, ml/h	Concentration, mg/L	
								As	Sb	As	Sb			As	Sb
Biochar	4	7,46	93,7	0,59	38,45	0,92	35,4	0,1	0,8	3,5	28,3	1	55,2	1	1
Biochar greffé E-Product	4	8,87	111,4	0,50	56,23	1,26	70,8	4,2	4,4	297,5	311,7	1	55,2	1	1
Biochar greffé E-Product, duplicata	4	8,87	111,4	0,50	56,23	1,26	70,8	4,2	4,4	297,5	311,7	1	55,2	1	1
Biochar greffé P-Product	4	8,77	110,2	0,50	54,96	1,22	67,0	2,5	4,1	167,6	274,9	1	55,2	1	1



Tableau D.8 : Détails de la préparation des colonnes de traitement du Ni et du Zn

Description matériau	Diametre colonne, cm	Longueur colonne, cm	Volume total cm <sup>3</sup>	Porosité	Volume matériau cm <sup>3</sup>	Densité, g/cm <sup>3</sup>	Masse matériau, g	Capacité traitement mg/g		Capacité colonne mg/g		TRH (hr)	Débit, ml/h	Concentration, mg/L	
								Ni	Zn	Ni	Zn			Ni	Zn
Dolomite	4	22	276	0,44	154,8	2,69	416	1	1	416	416		7,8	50	50
Dolomite calcinée	4	17	214	0,56	94,0	2,14	201	3	8	603	1608	15	7,8	50	50
Cendre WAB	4	7,5	94	0,64	33,9	1,21	41	15,8	53	648	2173	2	27,6	50	50
Cendre WAW	4	7,0	88	0,68	28,1	1,39	39	28	75	1092	2925	2	27,6	50	50
Produit MAB	4	7,6	96	0,63	35,3	1,58	56	79	128	4424	7168	2	27,6	50	50
Produit MAB, duplicata	4	7,6	96	0,63	35,3	1,75	62	79	128	4898	7936	2	27,6	50	50
Produit MAW	4	7,3	92	0,65	32,1	2,02	65	53	122	3445	7930	2	27,6	50	50
Résine Dowex	4	7,0	88	0,34	58,1	1,26	73	30	50	2190	3650	4	7,8	50	50